



**МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И
ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА**

**VIII Всероссийская (с международным участием)
Ферсмановская научная сессия, посвящённая
135-летию со дня рождения акад. Д.С. Белянкина.
г. Апатиты, 18-19 апреля 2011 г.**

*Учреждение Российской академии наук
Геологический институт КНЦ РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Российское минералогическое общество
Кольское отделение*

***МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕГМОЛОГИЯ И
ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА***



*Труды VIII Всероссийской (с международным участием)
Ферсмановской научной сессии, посвящённой 135-летию со дня рождения
академика Д.С. Белянкина (18-19 апреля 2011 г.)*

Апатиты, 2011

УДК 55 + 553 (470.21)
ISSN 2074-2479

Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона. Труды VIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 135-летию со дня рождения академика Д.С. Белянкина (18-19 апреля 2011 г.) / Ред. Ю.Л. Войтеховский. Апатиты: Изд-во К & М, 2011. 280 с.

В сборнике представлены Труды VIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 135-летию со дня рождения акад. Д.С. Белянкина и охватившей широкую тематику исследований, проводимых Геологическим институтом КНЦ РАН в содружестве с другими институтами РАН, прочими учреждениями и ведомствами: геологию и полезные ископаемые, минералогию и геохимию, технологическую, техническую и экспериментальную минералогию, историю науки, а также пленарные доклады лауреатов премии акад. А.Е. Ферсмана.

Сборник представляет интерес для широкого круга геологов и историков науки, а также студентов соответствующих специальностей.

Научный редактор: проф., д.г.-м.н. Ю.Л. Войтеховский
Литературный редактор, переводчик: Т.А. Багринцева
Компьютерный дизайн: Л.Д. Чистякова, А.А. Тележкин, Н.А. Мансурова
Фоторепортаж: А.А. Тележкин

© Коллектив авторов, 2011
© Российский фонд фундаментальных исследований, 2011
© Российское минералогическое общество, Кольское отделение, 2011
© Учреждение Российской академии наук Геологический институт Кольского научного центра РАН, 2011

Электронная версия: <http://geoksc.apatity.ru/print/files/f11.pdf>
See on-line: <http://geoksc.apatity.ru/print/files/f11.pdf>

Mineralogy, Petrology and Ores of the Kola region. Proceedings of VIII All-Russian (with International Participation) Fersman Scientific Session dedicated to the 135th anniversary of birth of Acad. D.S. Belyankin (April 18-19, 2011) / Edit. Yu.L. Voytekhsy. Apatity: Publ. House K & M, 2011. 280 p.

The volume presents Proceedings of VIII All-Russian (with International Participation) Fersman Scientific Session dedicated to the 135th anniversary of birth of Acad. D.S. Belyankin, which comprise a wide topical scope of research carried out by the Geological Institute KSC RAS jointly with other institutes of the Russian Academy of Sciences, organizations and establishment: geology and minerals, mineralogy and geochemistry, technological, technical and experimental mineralogy, science history and plenary reports by laureates of Acad. A.E. Fersman's Prize.

The volume is intended for broad sections of geologists, science historians and students of respective specializations.

Scientific Editor: Prof., Dr. Sci. (Geol.-mineral.) Yu.L. Voytekhsy
Proof Reader, Translator: T.A. Bagrintseva
Computer Design: L.D. Chistyakova, A.A. Telezhkin, N.A. Mansurova
Photo Account: A.A. Telezhkin

© Authors, 2011
© Russian Fund of Basic Research, 2011
© Kola Branch of Russian Mineralogical Society, 2011
© Institution of Russian Academy of Sciences Geological Institute of Kola Science Centre RAS, 2011

НА РУБЕЖЕ ЭПОХ, НА СТЫКЕ НАУК...

С 18 по 19 апреля 2011 г. в Геологическом институте КНЦ РАН прошла VIII Всероссийская (с международным участием) Ферсмановская научная сессия «Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона», посвящённая 135-летию со дня рождения акад. Д.С. Белянкина (1876-1953). Последовательно работали следующие секции: «Доклады лауреатов премии акад. А.Е. Ферсмана» (3 доклада, представленные д.г.-м.н. А.П. Хомяковым и д.г.-м.н. О.Б. Дудкиным), «История науки» (4 докл., пред. проф. Ю.Л. Войтеховский), «Минералогия и геохимия» (16 докл., пред. д.г.-м.н. А.В. Волошин), «Геология и полезные ископаемые» (9 докл., пред. д.г.-м.н. В.Ф. Смолькин), «Технологическая, техническая и экспериментальная минералогия» (9 докл., д.х.н. А.М. Калинин). Конференция завершилась оживлённой дискуссией, во время которой руководители секций выступили с обзором докладов и оценкой поставленных в них акцентов. Высокий уровень конференции подчёркнут участием в ней в качестве докладчиков и соавторов академиков РАН В.Т. Калининкова, Н.Н. Мельникова и Ф.П. Митрофанова.

Среди авторов докладов – более 90 сотрудников учреждений различного профиля: ИГЕМ РАН, ГЕОХИРАН, ГГМРАН, ИМГРЭ, ВИМС, МГУ (Москва), ВСЕГЕИ, СПбГУ, Архив РАН (Санкт-Петербург), ИГМ СО РАН, НГУ (Новосибирск), ИМин УрО РАН (Миасс), ТГУ (Томск), ИГ КарНЦ РАН (Петрозаводск), ММБИ КНЦ РАН (Мурманск), ГИ КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН, ИППЭС КНЦ РАН, Гои КНЦ РАН, АФ МГТУ, КФ ПетрГУ (Апатиты). Отрадно, что ряд докладов был представлен соавторами из различных организаций. Международное участие обеспечили коллеги из Национальной металлургической лаборатории г. Джемшедпур, Индия. Также с докладами выступили представители общественных организаций: Хибинского общества «Мемориал», а также Ильменского, Карельского, Кольского и Московского отделений РМО. Из старейших членов Кольского отделения РМО (первый приём 1956 г.) с докладами выступили и были встречены овациями д.г.-м.н. И.И. Куприянова и д.г.-м.н. О.Б. Дудкин. Конференция вполне оправдала заявленный статус Всероссийской с международным участием.



Рис. 1. Руководители Хибинской горной станции – Кольской научно-исследовательской базы – Кольского филиала АН СССР (слева – направо): акад. А.Е. Ферсман (1930-1945), акад. Д.С. Белянкин (1945-1952), акад. А.В. Сидоренко (1952-1961).

Fig. 1. Heads of the Khibiny Mountain Station – Kola Scientific Research Base – Kola Branch of the USSR Academy of Sciences (from left to right): Acad. A.E. Fersman (1930-1945), Acad. D.S. Belyankin (1945-1952), Acad. A.V. Sidorenko (1952-1961).

Выступавшие неоднократно отмечали, что на долю акад. Д.С. Белянкина выпала важная историческая роль – соединить эпохи становления Хибинской горной станции под руководством акад. А.Е. Ферсмана и бурного развития Кольского филиала АН СССР под началом акад. А.В. Сидоренко в Новом городе, ныне г. Апатиты (рис. 1, 2). На время Д.С. выпали тяготы послевоенного восстановления Хибинской горной станции, при нём повысившей свой академический статус до Кольского филиала АН СССР (1949). Геологический институт КНЦ РАН – организатор конференции – официально был создан в этот же период (1951-1952, рис. 3, 4). В своей работе Д.С. сосредоточил внимание на комплексных исследованиях природных ресурсов Мурманской обл. Были возобновлены прерванные войной геологические, минералогические, геохимические и химико-технологические исследования, начаты работы в об-

ласти гидроэнергетики. Завершилась подготовка к промышленному освоению Ковдорского и Оленегорского месторождений, выполнена прогнозная оценка потенциала северо-западной части Кольского п-ова. Для обеспечения продовольствием населения городов и посёлков вблизи промышленных предприятий велись работы по составлению карт почв и растительности с выделением площадей, пригодных для сельского хозяйства [Белянкин Дмитрий Степанович // Учёные Кольского научного центра. 1930-2005 / Гл. ред. В.Т. Калинин. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2006. С. 17-18].



Рис. 2. Слева: Хибинская горная станция у подножия г. Поачвумчорр, 1934 г.
Справа: Геологический институт КНЦ РАН в г. Апатиты, 2011 г.

Fig. 2. Left: Khibiny Mountain Station at the bottom of the Poachvumchorr Mountain, 1934.
Right: Geological Institute KSC RAS in Apatity, 2011.

Главный акцент научной биографии акад. Д.С. Белянкина – создание им новой отрасли науки – петрографии технического камня. Между тем, технический камень заинтересовал Д.С., когда он уже был крупным петрографом, известным своими работами по Среднему Уралу, Центральному Кавказу, Карелии и Кольскому п-ову. Из уральских работ особенное значение имеют его исследования по геологии и петрографии Ильменских гор, знаменитых копиями самоцветов и редкоземельных минералов. На Кавказе им впервые найдены и изучены молодые интрузии, с которыми связаны рудные месторождения, указаны их отличия от более древних интрузий того же состава. Д.С. установил, что разнообразие типов горных пород есть результат контактового взаимодействия магмы с вмещающими породами. Так, образование сиенитов Ильменского комплекса стало следствием внедрения миаскитов в гранито-гнейсы, воздействие диабазов на онежские граниты привело к их переплавлению в аплиты; щелочные интрузии Турьего мыса вызвали «сиенитизацию» гранитов и песчаников. На Кольском п-ове Д.С. исследовал геологию Терского побережья, Кандалакшского залива, бассейна рек Варзуги, Умбы и Поноя. Всё это обеспечило его успешные исследования в области искусственного камня, куда он перенёс свой богатый опыт изучения природных минералов и горных пород.

Активизация исследований Д.С. в области технической петрографии стала ответом на запросы промышленности (силикатной, металлургической и др.) в годы войны и, особенно, в послевоенные годы бурного гражданского строительства. Особенно важными были работы Д.С. по превращениям каолина и других глинистых минералов при нагревании, работы по полиморфизму кремневой кислоты, установление изменений в динасе при его производстве и в металлургических печах. Весьма важными были работы по коррозии огнеупорных материалов в металлургических и стекловарных печах, изучение вещественного состава и структур шлаков. Работы Д.С. способствовали внедрению петрографических методик не только в научно-исследовательскую, но и в заводскую практику с целью контроля качества сырья и готовой продукции. Наблюдения над высокотемпературными процессами в техническом камне Д.С. широко использовал для интерпретации природных образований: нефелиновые выплавки на шамоте, сферолитовые текстуры технического камня и горных пород, кристаллизация минералов из силикатных расплавов широкого спектра составов, возникновение порфировых, импликационных, пегматитовых и прочих структур и текстур, неоднородности расплава и связанные с ними такситовые образования... Ставшие классическими исследования Д.С. по технической петрографии опубликованы в многочисленных (почти 500) статьях с 1921 по 1953 гг. и собрании избранных трудов [Академик Д.С. Белянкин. Избранные труды. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 844 с.].

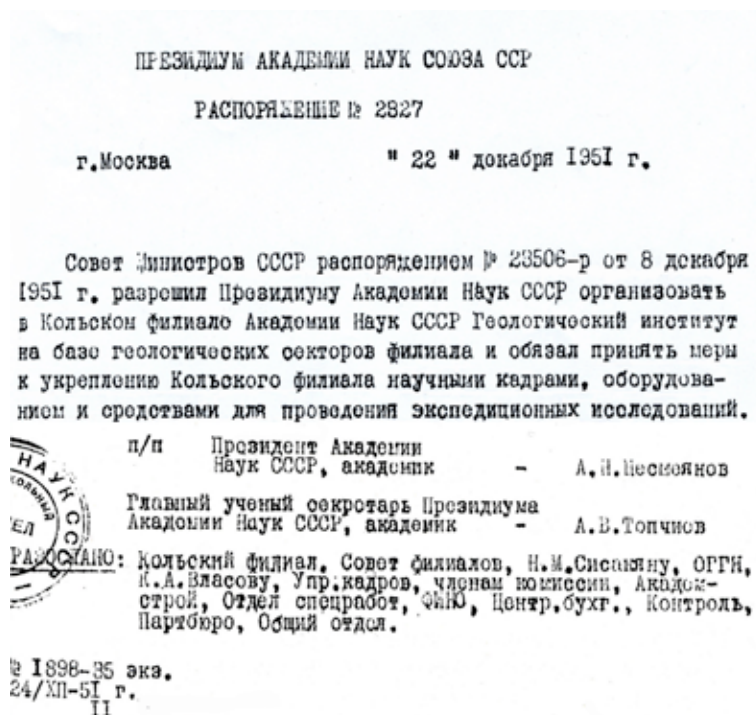


Рис. 3. Фрагмент распоряжения Президиума АН СССР № 2327 от 22 декабря 1951 г. об организации в Кольском филиале АН СССР Геологического института. Публикуется впервые.

Fig. 3. Fragment of the USSR AS Presidium Decree No. 2327 of December 22, 1951 on organizing the Geological Institute in the Kola Branch of USSR AS. First publication.

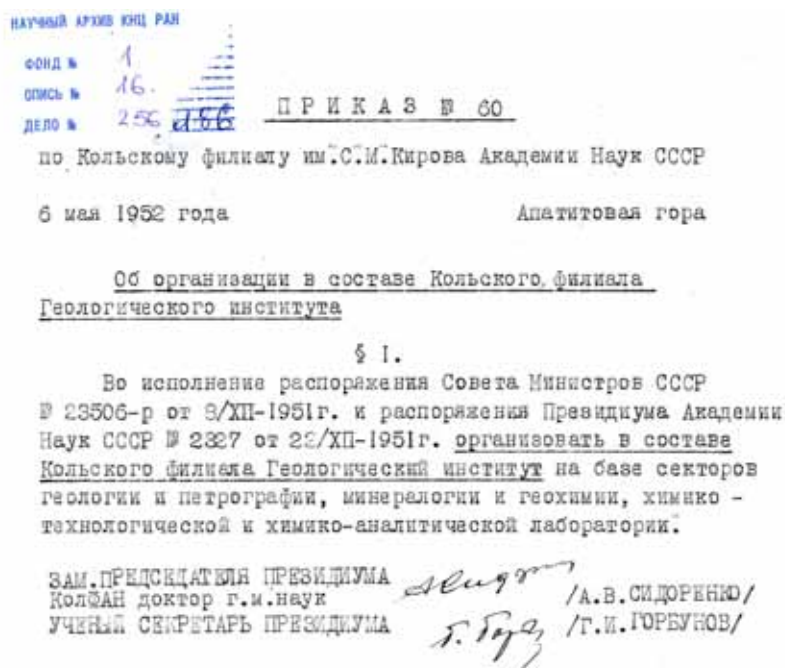


Рис. 4. Фрагмент приказа по Кольскому филиалу АН СССР № 60 от 6 мая 1952 г. об организации Геологического института. Публикуется впервые.

Fig. 4. Fragment of the Order of the Kola Branch of USSR AS No. 60 of May 6, 1952 on organizing the Geological Institute. First publication.

Преемник Д.С. на посту председателя Президиума КФ АН СССР акад. А.В. Сидоренко так оценил его деятельность на стыке геологии и технологии: «В 20-е годы, когда Д.С. Белянкин начал работать

с техническим камнем, казалось, что эти работы имеют лишь косвенное отношение к петрологии и вообще к геологии и носят чисто прикладной – частный характер. Сейчас это направление выросло в самостоятельную крупную научную отрасль для металлургии, промышленности строительных материалов» [Белянкин Дмитрий Степанович // Учёные Кольского научного центра. 1930-2005 / Гл. ред. В.Т. Калинин. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2006. С. 17-18]. Программа VIII Ферсмановской научной сессии сочетала классические геологические, петрографические и минералогические доклады с сообщениями на различные темы технологической, технической и экспериментальной минералогии – в духе исследований акад. Д.С. Белянкина. Надеюсь, что этот сборник статей, представленных авторами докладов, будет интересен широкому кругу читателей.

Директор Геологического института КНЦ РАН
Председатель Кольского отделения РМО
проф., д.г.-м.н.

Ю.Л. Войтеховский

ON THE BORDER OF EPOCHS, ON THE EDGE OF SCIENCES...

On April 18-19, 2011 the Geological Institute KSC RAS hosted VIII All-Russian (with International Participation) Fersman Scientific Session “Mineralogy, Petrology and Minerals of the Kola Region” dedicated to the 135th anniversary of Acad. D.S. Belyankin’s birth (1876-1953). Successively operating were the sections to follow: “Reports of Laureates of Acad. A.E. Fersman’s Prize” (3 reports presented by Dr. Sci. (Geol.-mineral.) A.P. Khomyakov and Dr. Sci. (Geol.-mineral.) O.B. Dudkin), “History of Science” (4 reports, Chairman Prof. Yu.L. Voytekhsy), “Mineralogy and Geochemistry” (16 reports, Chairman Dr. Sci. (Geol.-mineral.) A.V. Voloshin), “Geology and Minerals” (9 reports, Chairman Dr. Sci. (Geol.-mineral.) V.F. Smol’kin), “Technological, Technical and Experimental Mineralogy” (9 reports, Chairman Dr. Sci. (Chem.) A.M. Kalinkin). The Conference finished with a lively discussion, when leaders of all sections reviewed reports and estimated the focuses made in these. The high level of the Conference was justified by Academicians RAS V.T. Kalinnikov, N.N. Mel’nikov and F.P. Mitrofanov having participated in it as speakers or co-authors of reports.

More than 90 employees of organizations of various specialization authored the reports: IGM RAS, GEOKHI RAS, GGM RAS, IMGRE, VIMS, MGU (Moscow), VSEGEI, SPbGU, RAS Archive (Saint Petersburg), IGM SO RAS, NGU (Novosibirsk), IMinUrO RAS (Miass), TGU (Tomsk), IG KarSC RAS (Petrozavodsk), MMBI KSC RAS (Murmansk), GI KSC RAS, IKHTREMS KSC RAS, INEP KSC RAS, MI KSC RAS, AB MSTU, KB PetrSU (Apatity). It is a pleasure to state that a series of reports was prepared by researchers of different organizations. Foreign participants of the Conference were colleagues from the National Metallurgical Laboratory of Djamshedpur, India. Some presentations were also made by representatives of the public organizations to follow: the “Memorial” Khibiny Society and Il’men’, Karelian, Kola and Moscow Branches of the Russian Mineralogical Society (RMS). Dr. Sci. (Geol.-mineral.) I.I. Kupriyanova and Dr. Sci. (Geol.-mineral.) O.B. Dudkin made reports on behalf of pioneers of the Kola Branch RMS and won general acclaim. The Conference justified its status claimed as All-Russian with International Participation.

The speakers pointed out repeatedly, that a most important role had fallen to Acad. D.S. Belyankin’s lot, i.e. that of linking the epochs of the Khibiny Mountain Station formation under Acad. A.Eu. Fersman’s run and a rapid development of the Kola Branch USSR AS headed by Acad. A.V. Sidorenko in the New Town, now Apatity (Fig. 1, 2). D.S. bore the burden of the post-war reconstruction of the Khibiny Mountain Station, which upgraded its academic status to the Kola Branch USSR AS (1949) during his run precisely. The Geological Institute KSC RAS, the Conference convener, was officially established at that very period (1951-1952, Fig. 3, 4). In his work D.S. focused on the complex research of mineral resources of the Murmansk region. The geological, mineralogical, geochemical and chemical-technological research frozen at the war time was restarted. Hydro-power engineering works renewed. Preparation to the complex exploration of the Kovdor and Olenegorsk deposits finished. The complex forecast of the NW Kola Peninsula potential was made. To provide the population of plants-close towns and settlements with food, mapping of soils and vegetation with the focus on the agriculture-fitting areas was made. [Белянкин Дмитрий Степанович // Учёные Кольского научного центра. 1930-2005 / Гл. ред. В.Т. Калинин. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2006. С. 17-18.]

The major focus of Acad. D.S. Belyankin’s scientific biography is his creating a novel field of science, i.e. the technical stone petrography. Meanwhile, the technical stone arrested D.S.’s attention, when he was an outstanding petrographer famous with his works on the Mid Ural, Central Caucasus, Karelia and Kola Peninsula.

Particularly valuable works out of those dedicated to the Mid Ural are his research on the geology and petrography of the Il'men' Mountains, which are well-known for their deposits of precious stones and rare earth minerals. D.S. was the first to find and study the Caucasus young intrusions connected with ore deposits and delineate their distinctions from more ancient intrusions of the same composition. D.S. defined that the variety of rock types is a result of the contact interrelation of the magma with country rocks. Thus, syenites of the Il'men' complex formed in result of miaskites having intruded in granite-gneisses; the impact of diabases on the Onega granites provided their melting into aplites; alkaline intrusions of the Tury Mys evoked the "syenization" of granites and sand stones. The interest targets of D.S. on the Kola Peninsula were the geology of the Tersky coast, Kandalaksha Bay, basin of the Varzuga, Umba and Ponoy rivers. All this provided his research at the artificial stone field becoming a success, where to he brought his rich experience of studying minerals and rocks.

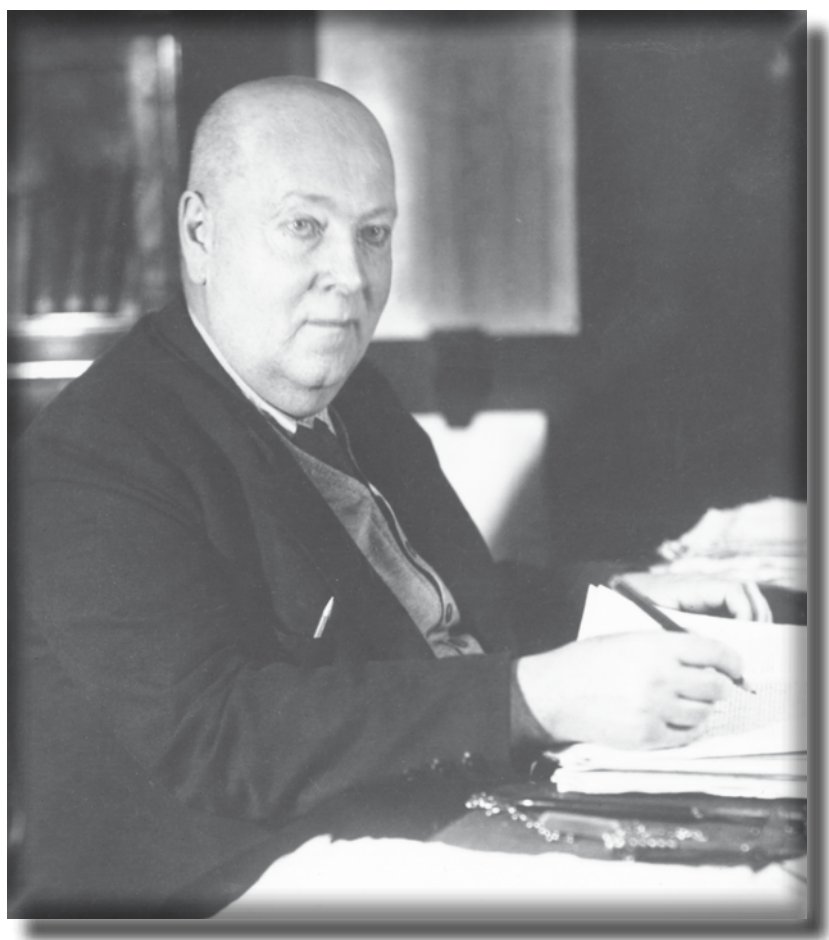
Boosting of D.S.'s research in the field of the technical petrology provided solution to the industrial (silicate, metallurgic, etc.) tasks during the war and, in particular, in the post-war time of intensive reconstruction. Especially valuable were D.S.'s works on transformation of kaoline and other argillaceous minerals when heated, polymorphism of the silicic acid, detection of changes in diopside during its production in the metallurgical furnace. His papers on fire-resistant materials corrosion in the metallurgical and glass-melting furnaces, study of the slag composition and structure were no less important. D.S.'s works contributed to planting petrographic methods into the practice of not mere scientific research, but industrial production to control the quality of raw materials and ready products as well. D.S. applied his observations of high-temperature processes in the technical stone to interpret the natural formations to follow: nepheline smeltings on a chamotte, spherulite textures of the technical stone and rocks, crystallization of minerals from silicate meltings of various composition, formation of porphyre, impaction, pegmatite and other structures and textures, heterogeneity of the melting and textitic formations connected with it... D.S.'s papers on the technical petrography that became profound were published in numerous (almost 500) articles in 1921-1953 and a volume of the selected works [Академик Д.С. Белянкин. Избранные труды. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 844 с.]

Acad. A.V. Sidorenko, who succeeded D.S. as the KB USSR AS Chairman, appreciated his activity on the edge of geology and technology as follows: "In the 1920's, when D.S. Belyankin started working with the technical stone, his works seemed only slightly relating to petrology and geology in general and being only applied. Currently, this field of study has grown up to the separate major one for the metallurgy, production of building materials" [Белянкин Дмитрий Степанович // Учёные Кольского научного центра. 1930-2005 / Гл. ред. В.Т. Калинин. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2006. С. 17-18]. The Programme of VIII Fersman Scientific Session comprised classic geological, petrographical and mineralogical presentations of various topics of technological, technical and experimental mineralogy – just in D.S. Belyankin's research measure. I hope this volume of articles presented by the Conference speakers to be interesting for broad sections of geologists.

Director of Geological Institute KSC RAS
Chairman of Kola Branch RMS
Prof., Dr. Sci. (Geol.-mineral.)

Yu.L. Voytekhevsky

Доклады лауреатов премии им. А.Е. Ферсмана



Reports of A.E. Fersman's Prize
laureates



ВОПРОСЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА В ИСПОЛЬЗОВАНИИ КИАНИТОВЫХ РУД

Дудкин О.Б., Тимофеева М.Г., Беляевский А.Т.
Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, dudkin@geoksc.apatity.ru

ISSUES OF SAFE PRODUCTION USING KYANITE ORES

Dudkin O.B., Timofeeva M.G., Belyaevsky A.T.
Geological Institute KSC RAS, Apatity, dudkin@geoksc.apatity.ru

The Kola Peninsula is much promising for the kyanite ores put on the state balance about 50 years ago. Their industrial potential rises as bauxite deposits content decreases. On the other hand, the upper waters of the Ponoy river tributaries, the main waterway of the peninsula with major spawning places of the salmon, and reindeer pastures locate about the deposits. It testifies to the issues on the safety while processing kyanite ores, which are discussed in the article, being topical.

Алюминий – один из самых востребованных металлов современной промышленности. Доля России в мировой добыче его руд на 2007 г. составляла всего 3.7 % [1]. Анализ состояния рудной базы [2] показывает, что отечественной алюминиевой промышленности грозит кризис. Вместе с тем, бедная бокситами Россия располагает богатыми запасами кянитовых и силлиманитовых руд. Их крупные запасы имеются в Сибири и Карелии, а в Мурманской обл. расположены крупнейшие в мире залежи кянитовых и ставролитовых руд – месторождения Кейв [3] (рис. 1). В Карелии из кянитовых сланцев производится силумин – ценное керамическое сырьё для литейного производства, но необходимость развития сырьевой базы алюминиевой промышленности заставляет обратиться и к возможности получения из кянитовых руд металлического алюминия. Поиски такой технологии ведутся, и нужно ожидать, что в ближайшее время она будет разработана.

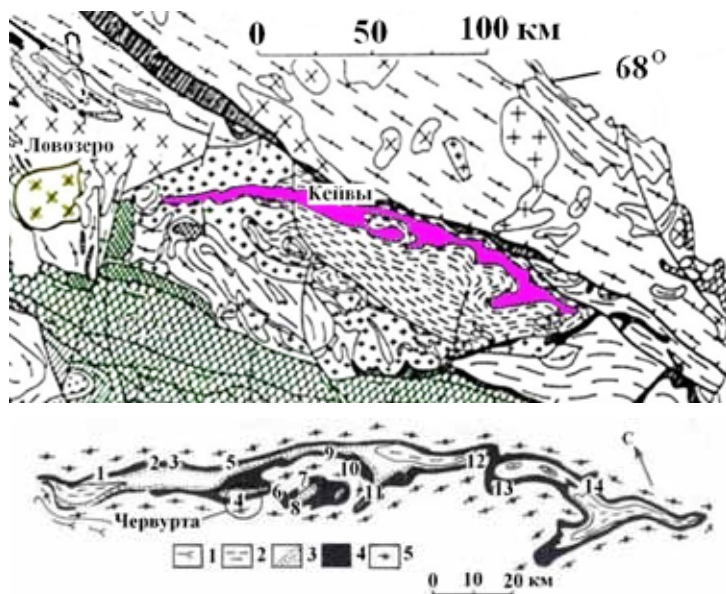


Рис. 1. Вверху: схема положения кянитового синклиория на территории Кольского региона. Внизу: схема строения Кейвского синклиория по Г.И. Горбунову и др. [3]. Условные обозначения внизу: 1 – щелочные породы; 2 – сланцы песчово-тундровой серии пород; 3 – мусковитовые кварциты и плагиоклаз-ставролитовые сланцы вухчурской свиты; 4 – комплекс пород червуртской свиты; 5 – гнейсы лебяжинской серии. На плане синклиория цифрами показаны месторождения кянита и наиболее детально разведанное месторождение Червурта (более 800 млн. т кянита).

Территория залегания кянитовых сланцев Кейв находится под контролем ЮНЕСКО как последний район Крайнего Севера Европы, сохранивший природное состояние в первозданном виде. При создании горнорудного производства это требует особого внимания к защите экосистем и вопросам безопасности горняков и обогатителей, что детально не исследовалось. В плане угроз со стороны минерального состава кянитовых руд особенно важен сам кянит. Обладая максимальной плотностью среди алюмосиликатов, он обнаруживает уникальное сочетание физических свойств. Дистен – второе название кянита – отражает ряд особенностей минерала. Его твёрдость различна на разных гранях кристаллов, зависит от кристаллографических направлений и меняется от 5.5 до 7.0. Два одинаковых кристалла кянита в электрическом поле могут получать разный по знаку заряд. То же происходит в электрическом поле и с частицами одного и того же порошка этого минерала. Поверхность его зёрен обнаруживает гидратацию. Его искусственно полученный тонкий порошок в водном растворе сорбирует красители.



Рис. 2. Слева: конкреция кианита, справа: формы игольчатых и клиновидных кристаллов кианита.

всегда заострены или представляют собой тонкие острые пластинки. Легко вонзаясь в кожу, кристаллы так же легко обламываются.

Для изучения формы тонких частиц кианита после дробления в агатовой ступке чисто отобранных его кристаллов выделялась фракция -315 мкм, которая затем очищалась от пыли в постоянном потоке воздуха. Электронно-микроскопическое исследование морфологии полученного порошка по методу А.Т. Беляевского [4, 5] показало, что формы тонких частиц кианита сохраняются до размера в 10 мкм (пылевые частицы, прилипшие на поверхности более крупных частиц: рис. 3). Это свидетельствует о необходимости удаления пылевой фракции и шлама при горных работах и обогащении кианитовых сланцев.

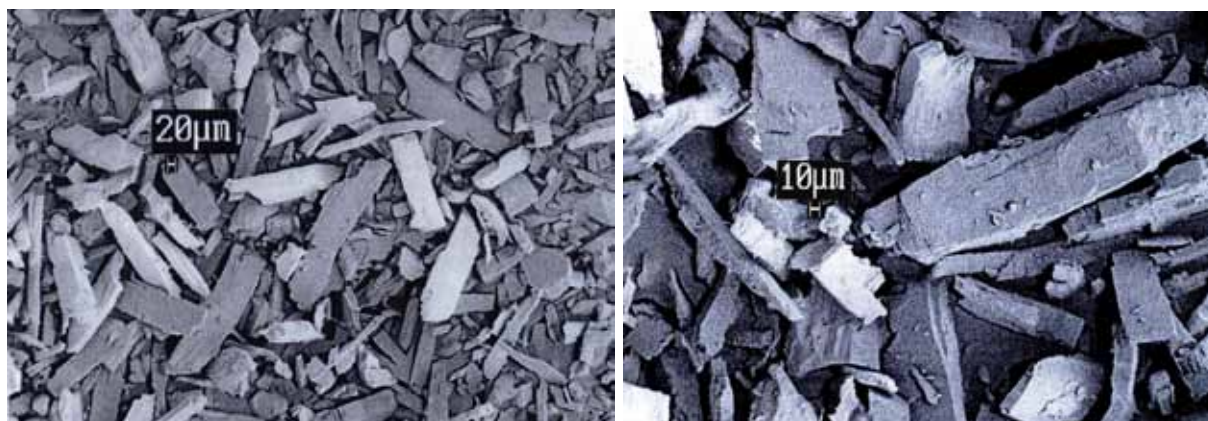


Рис. 3. Формы частиц кианита под электронным микроскопом (SEM LEO 420), напыление золотом.

Тонкие частицы эндогенных минералов могут растворяться природными водами [6, 7, 8, 9] или замещаться гипергенными минералами. Поиск путей обезвреживания тонких частиц кианита было решено начать с анализа их поведения в атмосферной воде и влажной атмосфере. В коре выветривания по кианитовым гнейсам предполагалось развитие по кианиту гидрослюд [10, 11] и глинистых минералов. Однако псевдоморфоз гидрослюд и монтмориллонита по кианиту исследователями однозначно не зафиксировано. Их образование, как и образование глинистых минералов, возможно в результате одновременного насыщения природных вод компонентами тонких частиц кианита, плагиоклаза, кварца, темноцветных силикатов, сульфидов и оксидов железа.

При изучении тонких частиц нефелина и других фельдшпатидов в воде, имитирующей чистую атмосферную, установлено её быстрое насыщение компонентами этих минералов до равновесия между минеральным веществом и водой [6, 7]. Подобные опыты были поставлены авторами и по кианиту, плагиоклазу, кварцу кианитовых сланцев и гнейсов (табл. 1). Навески в 2.5 мг тонко растёртых минералов заливались 100 мл дистиллированной воды, их периодически перемешивали, оставляли в постоянном объёме воды на один час, трое суток и семь дней. В конце опыта вода отфильтровывалась, после чего анализировался её состав. Содержание Si, Al, Ca, K, Na (мг/л.) определялось атомно-абсорбционным методом (Analyst 400) после разложения минеральных порошков сплавлением их с бурой и содой, растворения в соляной кислоте, буферирования лантаном и разбавления. Определение содержания K и Na в порошках минералов велось эмиссионным и атомно-абсорбционным методами после их разложения фтористоводородной кислотой в присутствии серной кислоты.

Таблица 1. Результаты анализа состава воды и тонких минеральных порошков после их взаимодействия с водой.

Продолжительность опыта	Si (мг/л)	Al (мг/л)	Ca (мг/л)	K ₂ O %	Na ₂ O %
кварц					
Вода: 1 час	2.49	—	—	—	—
Вода: 3 суток	8.09	—	—	—	—
Вода: 1 неделя	45.95	—	—	—	—
Порошок до опыта	98.19 %	—	—	—	—
кианит					
Вода: 1 час	0.87	0.64	—	0.01	0.01
Вода: 3 суток	3.75	0.39	—	0.02	0.02
Вода: 1 неделя	11.40	3.07	—	—	—
Порошок до опыта	50.32 %	43.64 %	—	0.69	0.37
плагиоклаз					
Вода: 1 час	1.03	0.38	0.31	—	0.02
Вода: 3 суток	3.51	0.50	0.91	—	0.03
Вода: 1 неделя	19.40	4.72	—	—	—
Порошок до опыта	52.86 %	24.56 %	8.45%	0.47	5.90

Результаты по кварцу и плагиоклазу (табл. 1) подтвердили наблюдения 1970-х гг. [8, 9]. Выяснилось, что тонкие частицы мономинерального порошка кианита также частично переходят в воду, освобождаясь при этом в первую очередь от обычной для кианита микропримеси калия и натрия (табл. 1). Таким образом, гидрослюды и монтмориллонит могут быть результатом совместного растворения в поверхностной природной воде тонких частиц кианита одновременно с другими минералами гнейсов.

На примере кианитовых сланцев Кейв очевидно, что кианитовые и ставролитовые сланцы, не содержащие существенного количества полевых шпатов и тёмноцветных силикатов, в силу своей высокой плотности не испытывают в поверхностных условиях дезинтеграции и по ним кора выветривания практически не развита. Согласно И.В. Белькову [11], современная кора выветривания отсутствует и по гнейсам Кейв. Но на месте гнейсов, содержащих кианит, наблюдаются «сыпучие» гнейсы современной дезинтеграции пород с признаками начальной стадии корообразования, а также участки солифлюкционного рыхлого грунта. Это позволяет предполагать, что погасить вредное воздействие тонких частиц кианита на окружающую среду консервируемых отстойников пыли и шлама можно путём их покрытия фракциями выветривания окружающих гнейсов.

Для тонких частиц нефелина был установлен медленный переход в водной среде в аморфное состояние [6, 7]. Подобное явление помогло бы нейтрализовать тонкие частицы кианита, но в отличие от нефелина и других фельдшпатидов, в водной среде и влажной атмосфере тонкие частицы кварца, плагиоклаза и кианита не обнаружили медленного перехода в аморфное состояние.

Авторы нашли другой возможный путь консервации тонких частиц кианита. Н. Read [12] впервые предположил, что кианит может образовываться за счёт метаморфизма глинистых пород, содержащих пиррофиллит. Используя сведения об ассоциации руд пиррофиллита в терригенно-глинистых породах с каолинитами и углями, И.В. Синяковская и В.В. Зайков [13] предположили образование пиррофиллита в результате взаимодействия каолинита, кварцита и углеводов. Авторы рискнули заменить в таком взаимодействии каолинит тонко растёртым порошком кианита (кианит + кварц + углеводороды = пиррофиллит) и провели опыт с тонко растёртым порошком бледно-жёлтого кианита из параморфозы, смочив его бензином и поместив в плотно закрытую кювету на два месяца. При этом очистить кианит от тонких включений кварца полностью не удалось, и кварц специально не добавлялся.

После опыта порошок легко отмылся от бензина водой, после чего обнаружил свойства, отличные от исходного порошка кианита: стал более светлым, очень тонкозернистым и жирным на ощупь. В проходящем свете под микроскопом он разрушал изображение. Всё это соответствовало присутствию тонкозернистого пиррофиллита. Пиррофиллит не даёт рентгенограммы вследствие особенности его кристаллической структуры [14]. Авторы сравнили полученные при одинаковых условиях рентгенограммы порошка кианита

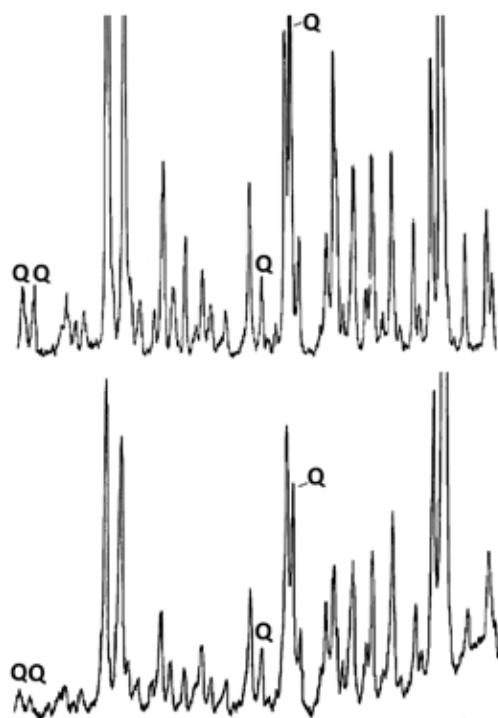


Рис. 4. Дебаеграммы бледно-жёлтого кианита с примесью кварца (Q) до (вверху) и после опыта (внизу). Д.Л. Рогачёв, Е.А. Селиванова.

нита с примесью кварца до и после опыта (рис. 4). Результаты показали уменьшение содержаний в порошке после опыта, как кианита, так и кварца, что подтвердило образование рентгеноаморфной фазы (рис. 4). Пирофиллит в поверхностных условиях образует плотные корки, известные как амальгамалит. Это позволяет сделать вывод о возможности изоляции отработанных отстойников тонких частиц горных предприятий и хранилищ шламов от обогащения кианитовых руд, пропитывая их поверхность углеводородными фракциями нефти.

Результат опыта может представлять интерес и при анализе условий формирования осадочных пород палеопротерозоя, послуживших исходным материалом для формирования кианитовых гнейсов и силлиманит-кианитовых сланцев Кейв в процессе наложенного метаморфизма [15].

Вторым минералом, представляющим угрозу при добыче и обогащении кианитовых руд Кейв, является графит. Его содержание в руде может достигать 40 % по объёму, размер частиц графита меньше 0.1 мкм. Состав минерала неоднороден, при его нагревании обнаруживается два экзотермических эффекта: 660 °C и 850 °C [11]. Высокотемпературная фракция, возможно, представлена разновидностью, которая в минералогических справочниках определяется как графитоид.

Графитоид – особо мелкозернистый графит высокой твёрдости. Опасность тонких углеродных частиц для горняков хорошо известна, меры защиты давно разработаны. В кейвских сланцах эту опасность усиливает присутствие графитоида, наиболее активного источника развития в живом организме антракоза.

Для удаления графита при добыче кианитовых сланцев может стать полезной особенность его поведения в воде. В кианитовой руде графит тесно ассоциирует с кианитом, и выделение чистого кианита представляет значительную сложность. В центре параморфоз графит образует прослои между кристаллами кианита (рис. 5), но основная его часть сосредоточена по краям параморфоз и конкреций (рис. 2). Чёрные оторочки представляют собой плотные выделения графита с густой тонкой вкрапленностью кварца и кианита (рис. 2 и 5 слева; справа шлиф из чёрной оторочки параморфозы). Такие выделения в воде набухают, но разрушаются только при механическом воздействии, после чего графит с примесью кварца и кианита уже в виде тонкого порошка легко переносится водой.

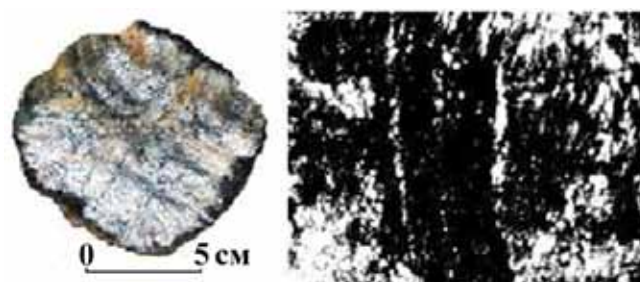


Рис. 5. Слева: поперечный срез параморфозы кианита. Справа: шлиф чёрной оторочки параморфозы, без анализатора.

Графит особенно тесно ассоциирует с кварцем. В рядовых параморфозах характерны секущие грубозернистые кварцевые жилки (рис. 5 слева, верхний правый угол), но чаще наблюдаются прожилки и выделения графита, насыщенные тонкими включениями кварца («чёрный кварц» [11]). Это позволяет заключить, что смыв пыли графита в дезинтегрированные гнейсы может приводить к его закреплению вместе с тонкими частицами кианита на поверхности кварца и полевых шпатов.

Минералогические исследования показывают принципиальную возможность исключения вредного воздействия минерального состава кианитовых руд на экосистемы и персонал предприятий методами, принятыми при горных работах и обогащении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров С.П., Полеховский Ю.С. Минерально-сырьевые ресурсы мира. СПб: Изд-во СПбГУ, 2007. 139 с.
2. Лепезин Г.Г., Каргаполов С.А., Жираковский В.Ю. Минералы группы силлиманита как новое перспективное сырьё для алюминиевой промышленности России // Геол. и геофиз., 2010. Т. 51. № 12. с. 1605-1617.

3. Минеральные месторождения Кольского полуострова. Ред. Г.И. Горбунов. Л.: Наука, 1981. 272 с.
4. Беляевский А.Т. Электронометрия морфологии частиц порошковых материалов. СПб: ООО РА-АВИКА, 2010. Т. 1. 158 с., Т. 2. 168 с.
5. Беляевский А.Т. Антология микрографико-мониторинговой информации о морфологических аспектах формирования дисперсных систем и металлических покрытий. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2009. 231 с.
6. Дудкин О.Б., Сандимиров С.С. Нефелин как источник аморфных фаз в гипергенных процессах // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 5. С. 672-674.
7. Дудкин О.Б., Сандимиров С.С. Геохимические процессы взаимодействия минерального вещества и водной среды в области Хибинского щелочного массива // Геохимия. 2007. № 11. С. 1195-1202.
8. Deju R.A. // Bull. Amer. Geol. Soc. 1971. V. 82. N. 4. P. 1055-1062.
9. Huang W.H., Kiang W.C. // Amer. Miner. 1972. V. 57. P. 1849-1859.
10. Alderman A.R. Sillimanite, kyanite and clay deposits near Williamstown, South Australia // Trans. Roy. Soc. South Australia. 1942. V. 66. N. 3.
11. Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.
12. Read H.H. The metamorphic geology of Unst in the Shetland Isles // Quart. Journ. Geol. Soc. 1934. V 90. P 637.
13. Синяковская И.В., Зайков В.В. Пиррофиллитовое месторождение Куль-Юрт-Тау, Башкортостан. Екатеринбург: Изд-во УРО РАН, 2010. 154 с.
14. Henriques A. Swedish pyrophyllite deposits and the optical properties of pyrophyllite // Arciv. Min. Geol. Stockholm. 1957. N 2. P 279.
15. Бриджутер Д., Скотт Д., Балаганский В.В. и др. Природа докембрийских метаосадков в Лапландско-Кольском поясе по результатам ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb датирования единичных зёрен циркона и Sm-Nd данным по породам в целом // Докл. АН. 1999. Т. 366. № 5. С. 664-668.

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА: ОБЗОР ЗА 2000-2010 гг.

Хомяков А.П.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва, imgre@imgre.ru

NEW MINERALS OF THE KOLA REGION: REVIEW OF 2000-2010

Khomyakov A.P.

Institute for Mineralogy, Geochemistry and Crystallography of Rare Elements, Moscow, imgre@imgre.ru

On the background of 120-years-long fruitful history of discovering new minerals in the Kola region, a non-precedent boost of new finds was registered in 2000-2010. Listed below are 98 new minerals found here at this period with a brief description of peculiar features of their composition and structure.

Вторая половина минувшего столетия отмечена в минералогии небывалым ускорением темпов открытия изучаемых ею объектов, в результате чего за сравнительно короткое время общая система выявленных в природе минералов расширилась с двух до более чем четырёх тысяч видов. Рекордный вклад в это достижение внёс Кольский регион, на территории которого к концу столетия было описано свыше 160 новых минералов. С началом XXI в. тенденция к ускорению темпов минералогических открытий значительно усилилась. За последние 11 лет в Кольском регионе дополнительно описано 98 ранее не известных науке минералов – вдвое больше, чем за 1990-1999 гг., и почти столько же, сколько за 4 предшествующие десятилетия (1950-1989 гг.) вместе взятые (табл. 1). Всего за 120-летнюю историю минералогических открытий в этом регионе, начатых экспедициями В. Рамзая и А.Е. Ферсмана, здесь было описано более 260 новых минералов (5.8 % от общемирового фонда минеральных видов), основная часть которых найдена в месторождениях щелочных формаций, связанных с массивами агпаитовых нефелиновых сиенитов (200 минеральных видов), карбонатитовыми комплексами (35 МВ) и щелочными гранитами (21 МВ), и только 5 минералов были выявлены в месторождениях других типов.

На протяжении многих лет важнейшим источником открытий новых минералов на территории Кольского региона остаются крупнейшие в мире редкометалльно-фосфатные месторождения, пространственно и генетически связанные с щелочными массивами Хибино-Ловозёрского комплекса. За 2000-2010 гг. в них описано 80 новых минеральных видов – почти столько же, сколько за три предшествующих десятилетия.

В результате многолетних исследований этих массивов автор [7] выявил в их глубоких горизонтах, не затронутых процессами выветривания, широкое распространение пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами пегматоидных пород ультраагпаитового типа. В них присутствует ряд необычных минералов: натросилит, натрит и олимпит, представляющих собой самые щелочные из найденных в природе водорастворимые силикаты, карбонаты и фосфаты натрия. Существование подобных соединений в виде кристаллических фаз горных пород было невозможно предсказать на основе традиционных представлений. Обнаружение в породах Хибин и Ловозера их обильных скоплений ознаменовало открытие не известного ранее явления – ультращелочного состояния природного вещества. Находясь в нём, все электроположительные менее основные, чем натрий, элементы периодической системы проявляют амфотерные свойства, стимулирующие их переход из катионной в анионную часть структуры агпаитовых магм, которые приобретают свойства универсальных растворителей, что приводит к накоплению в них огромных масс полезных компонентов. Это обуславливает супергигантские размеры месторождений, связанных с агпаитовым магматизмом, их ярко выраженный комплексный характер и чрезвычайное минералогическое разнообразие.

Таблица 1. Вклад Кольского региона в открытие новых минералов за всю историю его изучения.

Формации, комплексы	Распределение числа открытий новых минералов по отдельным периодам							
	1890-1941	1950-1959	1960-1969	1970-1979	1980-1989	1990-1999	2000-2010	Всего
Агпаитовые нефелиновые сиениты (Хибино-Ловозёрский комплекс)	9	15	6	26	27	37	80	200
Карбонатитоносные комплексы	0	2	6	1	1	10	15	35
Щелочно-гранитные пегматиты	0	1	3	0	14	2	1	21
ЭПГ-медно-никелевые м-ния	0	0	2	0	1	0	1	4
Прочие объекты	0	0	0	0	0	0	1	1
Всего	9	18	17	27	43	49	98	261

Необычность состава, структуры и свойств большинства минералов, открываемых в Кольском регионе, давно привлекает внимание минералогов и материаловедов всего мира. Даже перечни химических элементов в упрощённых формулах этих минералов весьма симптоматичны. Если ограничиться минералами новейшего периода, полный список которых дан в табл. 2, то можно установить, что в совокупности эти минералы содержат 35 элементов, т.е. свыше 1/3 от общего числа стабильных элементов таблицы Менделеева. В их число входят 9 петрогенных (с кларками для земной коры от 1 до 47 мас. %): O, H, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg; 2 среднекларковых элемента (0.1-1 %): Ti и Mn – и 24 низкокларковых (ниже 0.001-0.1 %): Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, B, Y, La, Ce, Zr, Nb и др. При этом из 98 минералов табл. 2 лишь 9 минералов не содержат в своих формулах средне- и низкокларковых элементов, тогда как среднекларковые элементы входят в качестве обязательных в формулы 17 минералов, а низкокларковые – 72 минералов. Примечательно также, что формулы 34 из 72 минералов последней выборки содержат более чем по одному, а в отдельных минералах по три и более низкокларковых элементов, доминирующих в ключевых кристаллографических позициях соответствующих структур.

Тот факт, что абсолютное большинство минералов табл. 2 представляет собой собственные соединения низкокларковых элементов, свидетельствует о чрезвычайно высокой (2-3 порядков и выше) степени концентрации этих элементов в процессах минерало- и рудообразования, характерных для Кольского региона в целом. Показательны в этом отношении наиболее крупные тела дифференцированных пегматитов ультраагпаитового типа, приуроченные к ореолам уникальных лопаритовых и эвдиалитовых месторождений Ловозёрского щелочного массива. Среди них особым минералогическим разнообразием выделяется пегматитовая залежь Юбилейная на г. Карнасурт, в которой установлено около 60 различных минералов (включая более десятка новых), относящихся к 13 классам и подклассам химических соединений: оксидам, галогенидам, сульфидам, арсенидам, карбонатам, фосфатам, фосфатосиликатам, алюмосиликатам, бериллосиликатам, боросиликатам, цирконо-, титано- и ниобосиликатам. При этом наряду с петрогенными O, H, Si, Al, Na, K, Ca, Fe, Mg, собственные минералы в Юбилейной образуют около 20 средне- и низкокларковых элементов: Li, Be, Sr, Ba, Mn, B, Ce, Th, U, Ti, Zr, Nb, P, Zn, Pb, As, Co, F, Cl, S, C.

Для подавляющей части минералов табл. 2 в отечественных и зарубежных научных центрах изучены особенности их внутреннего строения. Результаты структурных расшифровок позволили предсказать или объяснить наличие у ряда новых минералов ярко выраженных молекулярно-ситовых и других технологически важных свойств. Это привело к организации работ по их использованию в качестве прототипов для создания новых материалов [10]. Если для примерно половины минералов данного списка, включая практически все 19 членов группы лабунцовита (№№ 1, 6, 18, 19, 40, 43, 44, 45, 46, 56, 58, 59, 62, 63, 64, 86, 87, 88, 89), подтверждена их принадлежность к уже известным структурным типам, то для остальных, в т.ч. для большинства из 11 минералов группы эвдиалита (№№ 2, 11, 13, 17, 22, 29, 42, 54, 70, 71, 78), установлена принадлежность к новым структурным типам. Из-за ограниченности объёма статьи в качестве иллюстрации достижений в этой области остановимся только на минералах последней группы.

Группа эвдиалита в прошлом пережила дискредитацию всех минералов, кроме родоначальника, входивших в неё до 1969 г., и возродилась в 1990 г. в виде диады эвдиалит-аллуайвит [5, 12]. В последние годы группа укрепила позиции, пополнившись кентбрукситом [18] и более 20 новыми представителями. В настоящее время минералы группы эвдиалита (МГЭ) объединяют около 30 тригональных цирконо- и титаносиликатов, описываемых общей формулой $A(1)_3A(2)_3A(3)_3A(4)_3A(5)_3B_{3-6}CD\{M_6Z_3[T_{24}O_{72}]\}(O,OH)_{2-6}X_2$. Основу их атомных построений составляет гетерополиэдрический каркас (в фигурных скобках), образованный (001) слоями, чередующимися вдоль оси *c* в последовательности *MTZT*, где *M*-слои представлены шестичленными кольцами из Са- и более сложных по составу октаэдров, *T*-слои – взаимно изолированными кольцами $[Si_9O_{27}]$ и $[Si_3O_9]$, *Z*-слои – дискретными Zr- и/или Ti-октаэдрами. В полостях каркаса локализируются катионы с валентностью от 1+ до 6+ (Na, K, H_3O^+ , Ca, Sr, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , REE, Si, Ti, Nb, W...), дополнительные анионы (Cl, F, O, OH, SO_4 , CO_3 ...) и молекулы воды. Все известные эвдиалиты относятся к ромбоэдрической системе и пространственным группам *R-3m*, *R3m* или *R3*. Основная их часть, включая собственно эвдиалит, обладает относительно низкоупорядоченной структурой, описываемой элементарной ячейкой с параметрами *a* ~14.2 и *c* ~30 Å.

Своеобразной «Второй главой» в минералогии и кристаллохимии МГЭ явилось недавнее открытие в пегматитах Хибино-Ловозёрского комплекса целой плеяды «мегаэвдиалитов», отличающихся от эвдиалитов «Первой главы» высокоупорядоченной структурой, удвоенным *c*-периодом и более сложной последовательностью чередования структурных слоев – $(MTZT)(M^*T^*Z^*T^*)$, определяющей модулярный характер их строения [4, 8]. Кроме упомянутого необычного по составу титанового члена МГЭ – аллуайвита $Na_{38}(Ca,Mn)_{12}(Ti,Nb)_6Si_{52}O_{148}Cl_2 \cdot 4H_2O$, в эту плеяду вошли 3 уникальных представителя группы: дуалит [16, 22], лабиринтит [3, 15] и расцветаевит [2, 14] (№№ 20, 42 и 71 в табл. 2). Их открытие позволило выделить в группе две подгруппы с 12-слойным и 24-слойным структурными мотивами и разработать кристаллохимическую систематику МГЭ [9, 14, 19], охватывающую всё многообразие эвдиалитоподобных минералов, в отличие от предложенной ранее систематики 12-слойных эвдиалитов [17]. Согласно этой систематике, вся совокупность МГЭ подразделяется на разноуровневые подгруппы по принадлежности минералов к двум разным структурным мотивам (подгруппы 1-го порядка), шести структурным надтипам (подгруппы 2-го порядка) и произвольному числу структурных типов (подгруппы 3-го порядка). Первому из трёх уровней отвечают минералы с 12-слойным (*c* ≤ 30 Å) и 24-слойным (*c* ≤ 60 Å) структурными мотивами, второму уровню – минералы, сочетающие 12- и 24-слойные мотивы с каждой из трёх установленных в эвдиалитах пространственных групп симметрии (*R-3m*, *R3m* и *R3*), третьему уровню – минералы с индивидуальной комбинацией катионов и анионов, доминирующих в ключевых позициях соответствующих структур. Вопрос о разделении МГЭ на подгруппы 3-го порядка до недавнего времени не находил решения из-за наличия в цеолитных подрешётках эвдиалитовых структур наряду с высокозаселёнными рядом малозаселённых катионных и анионных позиций и отсутствия надёжных критериев учёта малозаселённых позиций при отнесении минералов к тому или иному структурному типу. Ключом к решению проблемы явились развиваемые автором представления о подобных минералах как нестехиометрических соединениях с переменным числом и составом атомов в структурных позициях. В теории изоморфизма они рассматриваются обычно как изоморфные твёрдые растворы, конечные члены которых относятся к разным структурным типам [1, 6].

Согласно нашим представлениям, всё наблюдаемое в природе разнообразие таких минералов может быть описано на основе сочетаний ограниченного набора стехиометрически завершённых структурных и химических конечных членов, обозначаемых как *структалы* (*structals*) и *хималы* (*chemals*) соответственно [11, 20]. Каждый структурал характеризуется идеализированной структурной формулой с полнозаселёнными позициями, а каждый химал – идеализированной химической формулой с целочисленными

коэффициентами. Кристаллохимические особенности конкретного образца минерала с неполно заселёнными позициями могут быть охарактеризованы парциальными долями структурных и молярными долями хималов. Минеральные виды выделяются по сочетанию структурного и химического конечных членов, доминирующих в конкретной структуре. На основе выделения в структурах утверждённых членов МГЭ доминирующего структурала автором установлена их принадлежность к 15 разным структурным типам, названным по минералам с прецизионно изученной структурой. Это структурные типы аквалита, аллуайвита, *воронковита*, *голышевита*, *дуалита*, *икранита*, карбокентбруксита, кентбруксита, *лабиринтита*, *моговидита*, онейллита, *раслакита*, *расцветаевита*, эвдиалита *R-3m* и эвдиалита *R3m*. Прочие члены МГЭ отнесены к структурным типам карбокентбруксита и кентбруксита (к последнему отнесены, в частности, *андриановит*, *георгбарсановит* и *фекличевит*) как индивидуальные по доминирующему хималу члены соответствующих изоструктурных серий. Таким образом, среди выделенных курсивом в приведённых выше списках 11 новых членов МГЭ 8 оказались представителями ранее не известных структурных типов и 3 – новыми химическими представителями структурного типа кентбруксита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту 07-05-00084-а.

Таблица 2. Новые минералы Кольского региона, открытые в 2000-2010 гг.

№	Название и место находки	Формула	Первый автор и год опубликования
1	Алсахаровит-Zn ^Л	NaSrKZn(Ti,Nb) ₄ (Si ₄ O _{12/2}) ₄ (O,OH) ₄ ·H ₂ O	И.В. Пеков (2003)
2	Андриановит ^Х	Na ₁₂ (K,Sr,Ce) ₃ Ca ₆ Mn ₃ Zr ₃ NbSi ₂₅ O ₇₃ (O,H ₂ O,OH) ₅	А.П. Хомяков (2008)
3	Армбрустерит ^Х	K ₅ Na ₆ Mn ₁₅ [Si ₉ O _{22/4}] ₁₀ (OH) ₁₀ ·4H ₂ O	В.Н. Яковенчук (2007)
4	Барноолит ^Л	Ba(Na,Sr,REE) ₂ Na(PO ₄) ₂	И.В. Пеков (2004)
5	Бахчисарайцевит ^К	Na ₂ Mg ₃ (PO ₄) ₄ ·7H ₂ O	Р.П. Лиферович (2000)
6	Буроваит-Ca ^Х	(K,Na,Sr,Ba) ₄ Ca ₂ (Ti,Nb) ₈ [Si ₄ O _{12/4}] ₈ (OH,O) ₈ ·12H ₂ O	Ю.В. Азарова (2009)
7	Буссенит ^Х	Na ₂ Ba ₂ FeTi(Si ₂ O ₇)(CO ₃)(OH) ₃ F	А.П. Хомяков (2001)
8	Быковаит ^Л	BaNa(Na,Ti) ₄ [(Ti,Nb) ₂ (OH,O) ₃ Si ₄ O ₁₄](OH,F) ₂ ·3H ₂ O	А.П. Хомяков (2005)
9	Вильгельмрамзаит ^Х	Cu ₃ FeS ₃ ·2H ₂ O	И.В. Пеков (2006)
10	Волошинит ^{ВТ}	Rb(LiAl _{1.5} □ _{1.5})(Al _{0.5} Si _{3.5})O ₁₀ F ₂	И.В. Пеков (2009)
11	Воронковит ^Л	Na ₁₅ (Na,Ca,Ce) ₃ (Mn,Ca) ₃ Fe ₃ Zr ₃ Si ₂₆ O ₇₂ (OH,O) ₄ ClH ₂ O	А.П. Хомяков (2009)
12	Генримейерит ^К	BaFeTi ₇ O ₁₆	Р. Митчелл (2000)
13	Георгбарсановит ^Х	Na ₁₂ (Mn,Sr,REE) ₃ Ca ₆ Fe ₃ Zr ₃ Nb(Si ₂₅ O ₇₆)Cl ₂ ·H ₂ O	А.П. Хомяков (2005)
14	Глаголевит ^К	NaMg ₆ [Si ₃ AlO ₁₀](OH,O) ₈ ·H ₂ O	М.В. Середкин (2003)
15	Гладиусит ^К	Fe ₂ (Fe,Mg) ₄ (PO ₄)(OH) ₁₁ ·H ₂ O	Р.П. Лиферович (2000)
16	Гмелинит-К ^Л	(K,Na,Ca) ₆ [Al ₇ Si ₁₇ O ₄₈] ₂ ·22H ₂ O	А.П. Хомяков (2001)
17	Голышевит ^К	(Na,Ca) ₁₀ Ca ₉ (Fe ³⁺ ,Fe ²⁺) ₂ Zr ₃ NbSi ₂₅ O ₇₂ (CO ₃)(OH) ₃ ·H ₂ O	Н.В. Чуканов (2005)
18	Гутковаит-Mn ^Х	CaK ₂ Mn(Ti,Nb) ₄ (Si ₄ O _{12/2}) ₂ (O,OH) ₄ ·5H ₂ O	И.В. Пеков (2002)
19	Гьердингенит-Ca ^Л	K ₂ Ca(Nb,Ti) ₄ (Si ₄ O _{12/2}) ₂ (O,OH) ₄ ·6H ₂ O	И.В. Пеков (2007)
20	Депмайерит ^Л	Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄](PO ₄ CO ₃) _{1-x} ·3H ₂ O (x<0.5)	И.В. Пеков (2010)
21	Диверсилит-(Ce) ^Х	Na ₂ (Ba,K) ₆ Ce ₂ Fe ²⁺ Ti ₃ [Si ₃ O ₉] ₃ [SiO ₃ OH] ₃ (OH,H ₂ O) ₉	А.П. Хомяков (2003)
22	Дуалит ^Л	Na ₃₀ (Ca,Na,Ce,Sr) ₁₂ (Na,Mn,Fe,Ti) ₆ Zr ₃ Ti ₃ MnSi ₅₁ O ₁₄₄ (OH,H ₂ O,Cl) ₉	А.П. Хомяков (2007)
23	Егоровит ^Л	Na ₄ [Si ₄ O ₈ (OH)] ₄ ·7H ₂ O	И.В. Пеков (2009)
24	Елисеевит ^Л	Na _{1.5} Li{Ti ₂ O ₂ [Si ₄ O _{10.5} (OH) _{1.5}]}·2H ₂ O	В.Н. Яковенчук (2010)
25	Иванюкит-Cu ^Х	Cu[Ti ₄ (OH) ₂ O ₂ (SiO ₄) ₃]·7H ₂ O	В.Н. Яковенчук (2009)
26	Иванюкит-K ^Х	K ₂ [Ti ₄ (OH) ₂ O ₂ (SiO ₄) ₃]·9H ₂ O	В.Н. Яковенчук (2009)
27	Иванюкит-Na-C ^Х	Na ₂ [Ti ₄ (OH) ₂ O ₂ (SiO ₄) ₃]·6H ₂ O	В.Н. Яковенчук (2009)
28	Иванюкит-Na-T ^Х	Na ₃ [Ti ₄ (OH)O ₃ (SiO ₄) ₃]·7H ₂ O	В.Н. Яковенчук (2009)
29	Икранит ^Л	(Na,H ₃ O) ₁₅ (Ca,Mn,REE) ₆ Fe ₂ Zr ₃ (□,Zr)(□,Si)Si ₂₄ O ₆₆ (O,OH) ₆ Cl·H ₂ O	Н.В. Чуканов (2003)
30	Калийарфведсонит ^{Х,Л}	KNa ₂ Fe ²⁺ ₄ Fe ³⁺ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	И.В. Пеков (2004)
31	Капустинит ^Л	Na _{5.5} Mn _{0.25} ZrSi ₆ O ₁₆ (OH) ₂	И.В. Пеков (2003)

32	Карбобыстрит ^X	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А.П. Хомяков (2010)
33	Кариохроит ^Л	$(\text{Na},\text{Sr})_3(\text{Fe}^{3+},\text{Mg})_{10}[\text{Ti}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{37}](\text{H}_2\text{O},\text{O},\text{OH})_{17}$	П.М. Карташов (2006)
34	Карчевскиит ^K	$[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3,\text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O},\text{H}_3\text{O})_{11}]$	С.Н. Бритвин (2007)
35	Каттит ^K	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	С.Н. Бритвин (2002)
36	Кианоксалит ^Л	$\text{Na}_7(\text{Al}_{6-5}\text{Si}_{6-7}\text{O}_{24})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5-1.0} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2009)
37	Клинобарилит ^X	$\text{BaBe}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$	Н.В. Чуканов (2003)
38	Кривовичевит ^Л	$\text{Pb}_3\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_7$	В.Н. Яковенчук (2007)
39	Криптофиллит ^X	$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2010)
40	Кузьменкоит-Zn ^Л	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH},\text{O})_4 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2002)
41	Кухаренкоит-(La) ^X	$\text{Ba}_2(\text{La},\text{Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$	И.В. Пеков (2003)
42	Лабиринтит ^X	$(\text{Na},\text{K},\text{Sr})_{35}\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{TiSi}_{51}\text{O}_{144}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}_3$	А.П. Хомяков (2006)
43	Лабунцовит-Fe ^X	$\text{Na}_4\text{K}_4(\text{Ba},\text{K})_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn},\square)_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{O},\text{OH})_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	А.П. Хомяков (2001)
44	Лабунцовит-Mg ^K	$\text{Na}_4\text{K}_4(\text{Ba},\text{K})(\text{Mg},\text{Fe},\square)_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{O},\text{OH})_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	А.П. Хомяков (2001)
45	Леммлейнит-Ba ^{X, Л}	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1+x}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2001)
46	Лепхенельмит-Zn ^Л	$\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2004)
47	Лисицынит ^X	KBSi_2O_6	А.П. Хомяков (2000)
48	Литвинскит ^Л	$\text{Na}_2(\square,\text{Na},\text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{12}(\text{OH},\text{O})_6$	И.В. Пеков (2000)
49	Малинкоит ^Л	NaBSiO_4	А.П. Хомяков (2000)
50	Манганонауязкит ^Л	$\text{Na}_6(\text{Mn},\text{Fe})\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}$	А.П. Хомяков (2000)
51	Мегакальсилит ^X	KAlSiO_4	А.П. Хомяков (2002)
52	Меньшиковит ^{ЛУК}	$\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$	А.Ю. Барков (2002)
53	Миддендорфит ^X	$\text{K}_3\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Si}_{12}(\text{O},\text{OH})_{36} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2006)
54	Моговидит ^K	$\text{Na}_9(\text{Ca},\text{Na})_6\text{Ca}_6(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})_2\text{Zr}_3\text{Si}_{25}\text{O}_{72}(\text{CO}_3)(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_4$	Н.В. Чуканов (2005)
55	Набалампрофиллит ^K	$\text{Na}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$	Н.В. Чуканов (2004)
56	Нескеларит-Fe ^{X, В}	$\text{NaK}_3\text{Fe}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2003)
57	Нечелюстовит ^X	$\text{Na}_4\text{Ba}_2((\text{TiNb})(\text{Si}_4\text{O}_{14})(\text{OH})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	П. Немет (2009)
58	Органоваит-Mn ^Л	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{Nb},\text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2001)
59	Органоваит-Zn ^Л	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{Nb},\text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2002)
60	Паравиноградовит ^X	$(\text{Na},\square)_2[(\text{Ti}^{4+},\text{Fe}^{3+})_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	А.П. Хомяков (2003)
61	Параершовит ^X	$\text{Na}_3\text{K}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А.П. Хомяков (2010)
62	Паракузьменкоит-Fe ^Л	$(\text{K},\text{Ba})_2\text{Fe}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2001)
63	Парацепинит-Ba ^Л	$(\text{Ba},\text{Na},\text{K})_{2-x}(\text{Ti},\text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH},\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2003)
64	Парацепинит-Na ^X	$(\text{Na},\text{Sr},\text{K},\text{Ca},\text{Ba})_{2-x}(\text{Ti},\text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH},\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Н.И. Органова (2004)
65	Паутовит ^Л	CsFe_2S_3	И.В. Пеков (2005)
66	Пахомовскиит ^K	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	В.Н. Яковенчук (2006)
67	Подлесноит ^X	$\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$	И.В. Пеков (2008)
68	Полежаевит-(Ce) ^X	NaSrCeF_6	В.Н. Яковенчук (2010)
69	Пункаруайит ^{X, Л}	$\text{Li}\{\text{Ti}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	В.Н. Яковенчук (2010)
70	Раслакиит ^Л	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_3\text{Fe}_3(\text{Na},\text{Zr})_3\text{Zr}_3(\text{Si},\text{Nb})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl},\text{OH})$	Н.В. Чуканов (2003)
71	Расцветаевит ^X	$\text{Na}_{27}\text{K}_8\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_4[\text{Si}_3\text{O}_{94}][\text{Si}_9\text{O}_{274}](\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$	А.П. Хомяков (2006)
72	Ремондит-(La) ^X	$\text{Na}_3(\text{La},\text{Ce},\text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$	И.В. Пеков (2000)
73	Стронаделфит ^X	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	И.В. Пеков (2010)
74	Стронциофлюорит ^X	SrF_2	В.Н. Яковенчук (2010)
75	Сферобертграндит ^Л	$\text{Be}_3\text{SiO}_4(\text{OH})_2$	И.В. Пеков (2003)
76	Томсонит-Sr ^X	$(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Na}(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2001)
77	Тумчаит ^В	$\text{Na}_2(\text{Zr},\text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	В.В. Субботин (2000)
78	Фекличевит ^K	$\text{Na}_{11}\text{Ca}_9(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})_2\text{Zr}_3\text{Nb}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH},\text{H}_2\text{O},\text{Cl},\text{O})_5$	И.В. Пеков (2001)
79	Ферронордит-(La) ^Л	$\text{Na}_3\text{Sr}(\text{La},\text{Ce})\text{FeSi}_6\text{O}_{17}$	И.В. Пеков (2001)
80	Фивегит ^X	$\text{K}_4\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{O}_{2-x}\text{OH}_x)][(\text{H}_2\text{O})_{2-x}\text{OH}_x]\text{Cl}$	И.В. Пеков (2010)

81	Фосфоиннелит ^К	$\text{Ba}_4\text{Na}_3\text{Ti}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{PO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{O}, \text{F})_3$	И.В. Пеков (2006)
82	Фторкальциобритолит ^Х	$(\text{Ca}_3\text{Ce}_2)[(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)]\text{F}$	И.В. Пеков (2007)
83	Фторканасит ^Х	$\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{F}, \text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	А.П. Хомяков (2009)
84	Хлорбартонит ^Х	$\text{K}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$	В.Н. Яковенчук (2003)
85	Хлоркалийпаргасит ^{СТ}	$\text{KCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{Cl}, \text{OH})_2$	Н.В. Чуканов (2002)
86	Цепинит-Са ^Х	$(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_{2-x}(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2003)
87	Цепинит-К ^{Х, Л}	$(\text{K}, \text{Ba}, \text{Na})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Н.В. Чуканов (2003)
88	Цепинит-На ^{Х, Л}	$(\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	З.В. Шлюкова (2001)
89	Цепинит-Сг ^{Х, Л}	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{K})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2005)
90	Церит-(La) ^Х	$\text{La}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_4(\text{OH})_3$	Я.А. Пахомовский (2002)
91	Чесноковит ^Л	$\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2007)
92	Чивруайит ^{Х, Л}	$\text{Ca}_4\text{Ti}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{OH}, \text{O})_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Ю.П. Меньшиков (2006)
93	Шабазит-Сг ^Л	$(\text{Sr}, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2000)
94	Широкшинит ^Х	$\text{K}(\text{NaMg}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$	И.В. Пеков (2003)
95	Шлыквит ^Х	$\text{KCa}[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	И.В. Пеков (2010)
96	Эвеслогит ^Х	$(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na}, \text{Sr})_{48}[(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})_{12}(\text{OH})_{12}\text{Si}_{48}\text{O}_{144}](\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})_{14}$	Ю.П. Меньшиков (2003)
97	Эдгарит ^Х	FeNb_3S_6	А.Ю. Барков (2000)
98	Яковенчукит-(Y) ^Х	$\text{K}_3\text{NaCaY}_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	С.В. Кривовичев (2007)

Примечание: 1. Места находки минералов обозначены надстрочными буквами: Х – Хибины, Л – Ловозеро, К – Ковдор, В – Вуориярви, ВТ – Вороньи тундры, СТ – Сальные тундры, Лук – Луккулайсваара; 2. Георгбарсановит (№ 13) – новое название барсановита, описанного М.Д. Дорфманом с соавторами в 1963 г., дискредитированного в 1969 г. и восстановленного с изменённым названием после дополнительного изучения [13]; 3. Сферобертрандит (№ 75), установленный Е.И. Семёновым в 1957 г. с формулой $\text{Be}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$, после дополнительного изучения [21] описан формулой $\text{Be}_3\text{SiO}_4(\text{OH})_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В., Смирнова Н.Л. Основные понятия изоморфизма с точки зрения кристаллохимии // II Всесоюзный симпозиум по проблеме изоморфизма. Тезисы докладов. М., 1969. С. 2-6.
2. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Модулярная структура высококальциевого аналога эвдиалита с удвоенным периодом *c* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 715-721.
3. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Модулярная структура высоконатриевого аналога эвдиалита с удвоенным *c*-периодом и симметрией *R3* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 809-814.
4. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Кристаллохимия модулярных эвдиалитов // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6 (Приложение). С. S78-S90.
5. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И. Кристаллическая структура аллуайита // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379-1383.
6. Филатов С.К., Бубнова З.С. Изоморфизм и смежные кристаллохимические явления (опыт систематики) // Записки ВМО. 1983. № 5. С. 552-556.
7. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
8. Хомяков А.П. «Вторая глава» в минералогии и кристаллохимии группы эвдиалита // Новые идеи и концепции в минералогии. Материалы III Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 107-108.
9. Хомяков А.П. Кристаллохимическая систематика группы эвдиалита // III Международный симпозиум «Минеральное разнообразие — исследование и сохранение». Доклады. София: Земята и хората, 2007. С. 257-264.
10. Хомяков А.П. Ультраагпаитовые породы Хибино-Ловозёрского комплекса как неисчерпаемый источник минералов с уникальными свойствами // Геология и минералогия Кольского региона. Тр. Всерос. науч. конференции и IV Ферсмановской науч. сессии. Апатиты: Изд-во K&M, 2007. С. 202-205.
11. Хомяков А.П. Опыт систематики минералов группы эвдиалита на основе представлений об изоморфных твердых растворах // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. Материалы науч. конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 369-370.
12. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. Аллуайит $\text{Na}_{19}(\text{Ca}, \text{Mn})_6(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}_{26}\text{O}_{74}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — новый титаносиликат с эвдиалитоподобной структурой // ЗВМО. 1990. Вып. 1. С. 117-120.
13. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Екименкова И.А., Расцветаева Р.К. Георгбарсановит, $\text{Na}_{12}(\text{Mn}, \text{Sr}, \text{RE E})_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{76}\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — минеральный вид группы эвдиалита: реабилитация барсановита и новое название минерала // ЗРМО. 2005. Вып. 6. С. 47-57.
14. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Аракчеева А.В. Расцветаевит $\text{Na}_{27}\text{K}_8\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_4[\text{Si}_3\text{O}_9]_4[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_4(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ — новый минерал с модулярной эвдиалитоподобной структурой и кристаллохимическая

систематика группы эвдиалита // ЗРМО. 2006. Вып. 1. С. 49-65.

15. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. Лабиринтит $(\text{Na}, \text{K}, \text{Sr})_{35} \text{Ca}_{12} \text{Fe}_3 \text{Zr}_6 \text{TiSi}_{51} \text{O}_{144} (\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_9 \text{Cl}_3$ — новый минерал с модулярной эвдиалитоподобной структурой из Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. 2006. Вып. 2. С. 38-49.

16. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. Дуалит $\text{Na}_{30} (\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ce}, \text{Sr})_{12} (\text{Na}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Fe})_6 \text{Zr}_3 (\text{Ti}, \text{Nb})_3 \text{MnSi}_{51} \text{O}_{144} (\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl})_8$ — новый титано-цирконосиликат с модулярной эвдиалитоподобной структурой из Ловозёрского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. 2007. Вып. 4. С. 31-42.

17. Johnsen O., Grice J.D. The crystal chemistry of the eudialyte group // Can. Miner. 1999. V. 37. P. 865-891.

18. Johnsen O., Grice J.D., Gault A. Kentbrooksite from the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland, a new Mn-REE-Nb-F end-member in a series within the eudialyte group: description and crystal structure // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 207-219.

19. Khomyakov A.P. Crystal chemical systematics of the eudialyte-group minerals // 32nd Intern. Geol. Congr., Florence-Italy, 20-28 August 2004. P. 309-310.

20. Khomyakov A.P. Structals and chemals: Two fundamental end-member types of solid solutions with a varying number and composition of atoms in the structural sites // 33rd Intern. Geol. Congr., Symposium MPM-01 CD-ROM Abstracts. Oslo, 2008.

21. Pekov I.V., Chukanov N.V., Larsen A.O. et al. Sphaerobrandite, $\text{Be}_3\text{SiO}_4(\text{OH})_2$: new data, crystal structure and genesis // Eur. J. Miner. 2003. V. 15. P. 157-166.

22. Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P., Chapuis G. Crystal structure and crystal-chemical features of a new Ti-rich member of the eudialyte family // Z. Kristallogr., 1999. V. 214. P. 271-278.

ДИАЛЕКТИКА СВЯЗИ РАЗНООБРАЗИЯ МИНЕРАЛОВ УНИКАЛЬНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПРАВИЛОМ ФАЗ

Хомяков А.П.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва, imgre@imgre.ru

DIALECTICAL RELATIONSHIP BETWEEN THE DIVERSITY OF MINERALS OF UNIQUE GEOLOGICAL SITES AND THE THERMODYNAMIC PHASE RULE

Khomyakov A.P.

Institute for Mineralogy, Geochemistry and Crystallography of Rare Elements, Moscow, imgre@imgre.ru

Peculiar composition features of differentiated pegmatites in alkaline massifs and other mineralogically unique sites indicate that in result of the preferential transition of petrogenic elements to the crystalline state most low-abundant elements accumulate in the residual liquid. The rule phase governs the universal order of precipitating minerals – from scanty rock-forming minerals, usually constitutionally primitive, to numerous minor and rare minerals, commonly unique in composition and crystal structure.

Выведенное Дж. Гиббсом из основных законов термодинамики отношение между числом компонентов (N), фаз (P) и степеней свободы (F) гетерогенной физико-химической системы выражается правилом фаз $P + F = N + 2$. В частной форме его отражает правило $P = N$, из которого следует, что при произвольных температуре и давлении число равновесно сосуществующих фаз системы не может превышать числа её независимых компонентов¹. Это следствие, возводящее роль правила фаз в *принцип минимизации числа равновесно сосуществующих минералов* [10, 11], успешно использовали В.М. Гольдшмидт [3] и Д.С. Коржинский [5] как теоретическую основу разработанных ими методов анализа минеральных парагенезисов. В самом деле, большинство магматических и метаморфических пород литосферы складывается не более чем трёх- или четырёхфазными ассоциациями породообразующих минералов. Это характерно и для минералогически уникальных объектов, в частности, апгаитовых нефелиновых сиенитов: составляя ничтожную долю изверженных пород, они превосходят по разнообразию минералов породы любой другой формации. Таковы щелочные породы Хибино-Ловозёрского комплекса, кадастр минералов которых сейчас насчитывает около 700 видов [1, 12, 13]. По нашей оценке, общее число минералов комплекса с учётом ещё не выявленных значительно превосходит указанную цифру. С точки зрения физической химии, это мегаси-

¹ Выражение $P = N$, известное как *минералогическое правило фаз* Гольдшмидта, выводится из общей формулы правила фаз $P + F = N + 2$, если в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы, учитываются температура и давление, т.е. число степеней свободы $F = 2$.

стема, число фаз которой может быть приведено в соответствие с числом фазообразующих компонентов лишь путём её разбиения на большое множество подсистем.

Вместе с тем, для главных типов пород Хибин и Ловозера также характерны не более чем трёх- и четырёхфазные ассоциации порообразующих минералов. В частности, это относится к дифференцированному комплексу Ловозёрского массива, сформировавшемуся в процессе фракционной кристаллизации агпаитовой магмы. Его вертикальный разрез представлен толщей переслаивающихся уртитов-фойяитов-луявритов, которые на 90% состоят из нефелина, калиевого полевого шпата и эгирина, отличаясь друг от друга в основном количественным соотношением трёх названных минералов. Комплекс насыщен многочисленными телами пегматитов ультраагпаитового типа [9], краевые зоны которых по составу главных минералов, как правило, близко соответствуют вмещающим породам, а центральные состоят из минеральных ассоциаций, сформировавшихся в процессе кристаллизации остаточных расплавов. Среди наиболее минерализованных тел этого типа выделяется залежь Юбилейная. В ней установлено около 60 различных минералов, относящихся к 13 классам и подклассам химических соединений – оксидам, галогенидам, сульфидам, арсенидам, карбонатам, фосфатам, фосфатосиликатам, алюмосиликатам, бериллосиликатам, боросиликатам, цирконо-, титано- и ниобосиликатам. При этом наряду с петрогенными O, H, Si, Al, Na, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, собственные минералы в Юбилейной образуют около 20 других элементов: Li, Be, Sr, Ba, V, Ln, Th, U, Zr, Nb, P, Zn, Pb, As, Co, F, Cl, S, C.

Согласно [9], процесс формирования минеральных ассоциаций ультраагпаитовых пегматитов подчинён трём основным стадиям эволюции кислотно-основных свойств минералообразующих растворов, соответствующих стадиям возрастающей (I), максимальной (II) и понижающейся (III) щёлочности. Ассоциации I стадии, близкие по минеральному составу к материнским породам, обычно составляют краевые зоны дифференцированных или целиком тела простых пегматитов. Ассоциации II и III стадий, с которыми связано основное разнообразие минеральных видов, локализуются преимущественно в центральных ядрах пегматитовых тел. В целом от стадии к стадии разнообразие минерального состава пегматитов существенно увеличивается. Параллельно увеличивается структурная и химическая сложность минералов более поздних ассоциаций. В качестве примера укажем минеевит-(Y) $\text{Na}_{25}\text{Ba}(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy})_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$, который содержит пять типов анионов и анионных групп, играющих в его структуре самостоятельную кристаллохимическую роль.

Аналогичные особенности зонального распределения разновозрастных минеральных комплексов в дифференцированных пегматитах характерны для самых разных минералогически уникальных объектов. Они свидетельствуют о том, что в результате опережающего перехода в кристаллическое состояние петрогенных элементов, регулируемого правилом фаз, большинство низкокларковых элементов, квалифицируемых при парагенетическом анализе как компоненты-примеси, не влияющие на равновесия порообразующих минералов [5], получают возможность резко накапливаться в остаточной жидкости с достижением фазовонасыщенного состояния. Исходя из этого, мы приходим к заключению об основополагающей роли термодинамического правила фаз как фактора, определяющего универсальный, присущий любым эволюционирующим многокомпонентным системам порядок выделения минералов – от малочисленных порообразующих, обычно конституционно примитивных, к многочисленным второстепенным и редким, часто уникальным по составу и структуре. Это придаёт правилу фаз значение главной движущей силы эволюционной диверсификации минерального мира в целом [14].

Пожалуй, впервые на важную роль правила фаз в эволюции пегматитовых систем обратил внимание А.Е. Ферсман [8]. Установив в различных телах гранитных пегматитов отчётливую тенденцию к совпадению числа минералов (в среднем около 20-25) с числом элементов, строящих самостоятельные решётки, он заключил, что *объяснение этой закономерности может лежать только в применении правила фаз В.М. Гольдшмидта, согласно которому максимальное количество твёрдых минералов, которые могут существовать одновременно, равно количеству отдельных компонентов, содержащихся в минералах*. Им же были обоснованы положения о том, что *пегматитовые процессы можно рассматривать как последовательную смену равновесий, подчиняющихся физико-химическим закономерностям, и что эволюция пегматитового процесса сводится к охлаждению системы, постепенному выделению летучих и твёрдого кристаллического осадка, перемещению по некоторому кристаллизационному пути какой-то ещё не построенной физико-химической диаграммы равновесия*. Эти положения применимы и к анализу пегматитовых процессов, связанных с дифференциацией агпаитовых магм, с той разницей, что дериваты таких магм, как правило, значительно опережают в эволюции своих гранитоидных аналогов. Указанное различие вполне объяснимо, поскольку агпаитовые магмы рассматриваются петрологами [4] как остаточные продукты длительной эволюции природных силикатных расплавов, зарождающихся в подкорковых зонах Земли, благодаря чему в их дериватах изначально накапливается более широкий круг низкокларковых элементов, способных достигать концентрации насыщения и выделяться в виде собственных минералов на конечных ступенях развития.

Учитывая приведённые данные и предложенную расширенную трактовку правила фаз как термодинамического принципа минимизации числа минералов в их равновесных ассоциациях [10, 12], можно вывести положение о кристаллизационной эволюции фазового состава закрытых многокомпонентных систем: *в любой естественно развивающейся природной системе подобного типа процесс кристаллизации должен носить прерывистый характер и на каждой новой ступени равновесия сопровождаться увеличением числа твёрдых фаз за счёт связывания в них очередного компонента минералообразующей среды, достигшего концентрации насыщения.* Развивая это положение, рассматриваемое автором как эмпирическое обобщение, можно вывести из него ряд важных следствий, например, о неизбежном достижении в пределе концентрации насыщения любым из низкокларковых элементов с его фиксацией в виде собственного минерала.

Выведенное положение согласуется с обобщённым в работе [2] обширным экспериментальным материалом, в соответствии с которым выращивание кристаллов минералов в многокомпонентных конденсированных средах сопровождается появлением около каждого растущего кристалла объёма изменённой среды – кристаллизационного дворика, где скапливаются все компоненты, не поглощаемые кристаллом при гомогенном захвате. Поскольку для совместно растущих кристаллов разных минералов наборы отталкиваемых примесей различны, а для одной и той же примеси различны коэффициенты распределения, различаться будут и составы граничного слоя среды возле них, и наборы примесных фаз во включениях, захватываемых кристаллами при росте. Как подчёркивается в цитируемой работе, нередко в таких включениях собираются компоненты, которые в макроколичествах концентрируются в совершенно разных геохимических обстановках. Их столкновение в кристаллизационных двориках основных пороодо- и рудообразующих минералов может приводить к возникновению таких экзотических минералов, как хлорсульфосоли свинца, которые, согласно [7], встречаются исключительно в виде включений в галените или других свинцовых минералов и вряд ли могут быть воспроизведены в природе в макрообъёмах.

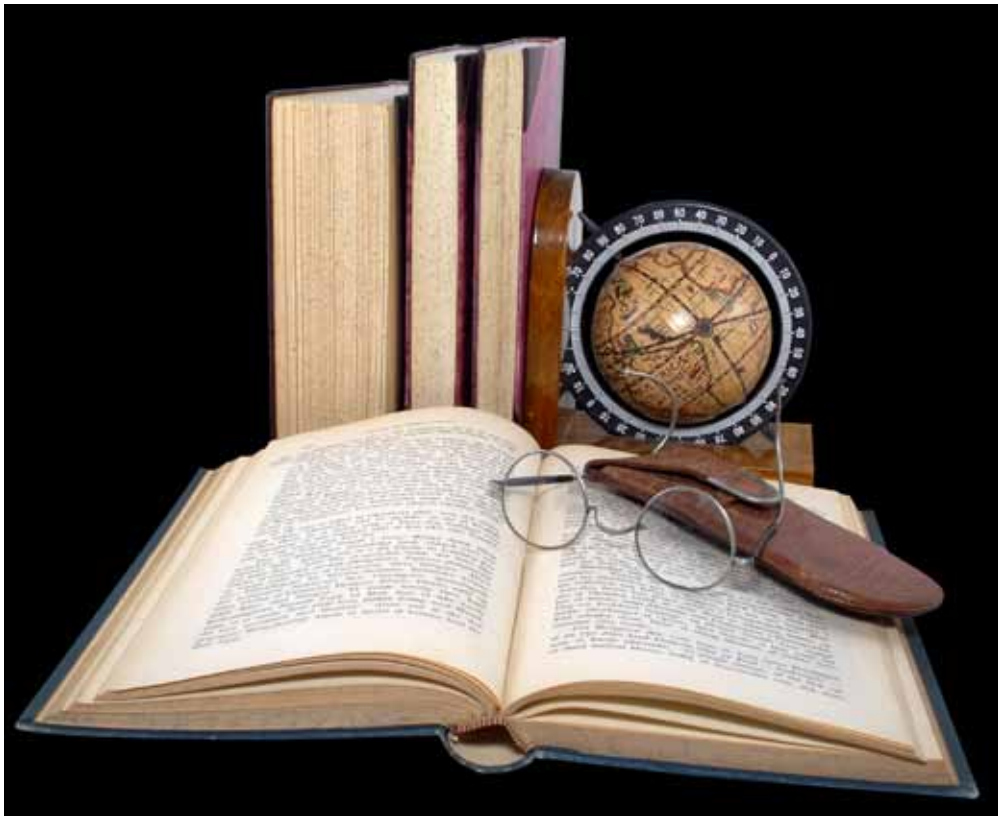
Чтобы более глубоко раскрыть роль правила фаз в формировании минералогически уникальных объектов, приведём слова о всеобщей взаимосвязи явлений природы одного из ярких провозвестников основных законов диалектического материализма, первого российского учёного-естествоиспытателя М.В. Ломоносова [6]: «Но посмотрим на чудную громаду сего видимого света и на его части: не везде ли мы видим взаимный союз вещей, в пользу друг другу бытие свое имеющих? Возвышение гор и наклонение долин не к тому ли служит, чтобы собравшиеся в них воды ключами изливались, протекали ручьями и в реки соединялись?»

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту 07-05-00084-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова В.В., Волошин А.В. Перечень минеральных видов Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во К & М, 2010. 64 с.
2. Воробьёв Ю.К. Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М.: Наука, 1990. 184 с.
3. Гольдшмидт В.М. Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз // Основные идеи геохимии. Вып. 1. Л.: Госхимтехиздат, 1933.
4. Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агапитовых магм. М.: Наука, 1977. 295 с.
5. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
6. Ломоносов М.В. Полн. собр. соч. Т. 7. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 320.
7. Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 264 с.
8. Ферсман А.Е. Пегматиты. Т. I. Гранитные пегматиты. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 712 с.
9. Хомяков А.П. Минералогия ультраагапитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
10. Хомяков А.П. Новейшие минералогические открытия и их физико-химические предпосылки // Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов. Тез. докл. М., 1999. С. 20-21.
11. Хомяков А.П. Правило фаз и фазовое разнообразие минерального мира // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. М.: ООО «Центр информ. технологий в природопользовании», 2009. С. 424-427.
12. Хомяков А.П. Хибино-Ловозёрский комплекс – минералогическая «Мекка» России // Матер. Всерос. научно-практич. конф. «Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Хибины». Апатиты: Изд-во К & М, 2010. С. 53-57.
13. Хомяков А.П. Новые минералы Кольского региона: обзор за 2001-2010 гг. // Минералогия, петрография и полезные ископаемые Кольского региона. Тр. VIII Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, 17-20 апр. 2011 г. / Ред. Ю.Л. Войтеховский. Апатиты: Изд-во К & М, 2011 (в печати).
14. Хомяков А.П. Правило фаз как движущая сила эволюционной диверсификации минерального мира // Минералогические перспективы. Межд. минерал. семинар. Сыктывкар: Геопринт, 2011 (в печати).

История науки



Science History



АФРИКАНДА: НАЧАЛО ИСТОРИИ

Красоткин И.С.¹, Войтеховский Ю.Л.^{1,2}, Лесков А.Л.^{1,3}

¹ Кольское отделение РМО, Апатиты

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru

³ ОАО «Апатит», Кировск

AFRICANDA: BEGINNING OF THE HISTORY

Krasotkin I.S.¹, Voytekhovskiy Yu.L.^{1,2}, Leskov A.L.^{1,3}

¹ Kola Branch RMS, Apatity

² Geological Institute KSC RAS, Apatity, woyt@geoksc.apatity.ru

³ JSC «Apatit», Kirovsk

The article is dedicated to the history of discovery and study of the Africanda titanium-magnetite ores deposit, one of the biggest in the world. Due to the unfavorable economic situation and absence of an efficient technology of the thorium-bearing ores processing, the deposit sources have been put out of the state balance. However, the authors believe the deposit to have good perspectives. The fact that the deposit was included in the list of the objects the state suggests to be licensed in 2011, testifies to it.

Доклад основан на многочисленных материалах архива ГОУ ГАМО в г. Кировске [1-3], некоторых научных публикациях [4-6] и впечатлениях от собственной экскурсии в Африканду в сентябре 2009 г.

Своеобразный магматический интрузивный комплекс ультраосновных-щелочных пород у ст. Африканда обнаружен в 1917 г. геологом Н.Г. Кассиным, проводившим по заданию Геолкома обследование территории вдоль только что построенной Мурманской железной дороги. Н.Г. определил его как шток 100 × 100 м и отметил присутствие в пироксенитах титаномагнетита и другого рудного минерала, который ошибочно диагностировал как ильменит [4]. В связи с бурным промышленным ростом Кольского п-ова



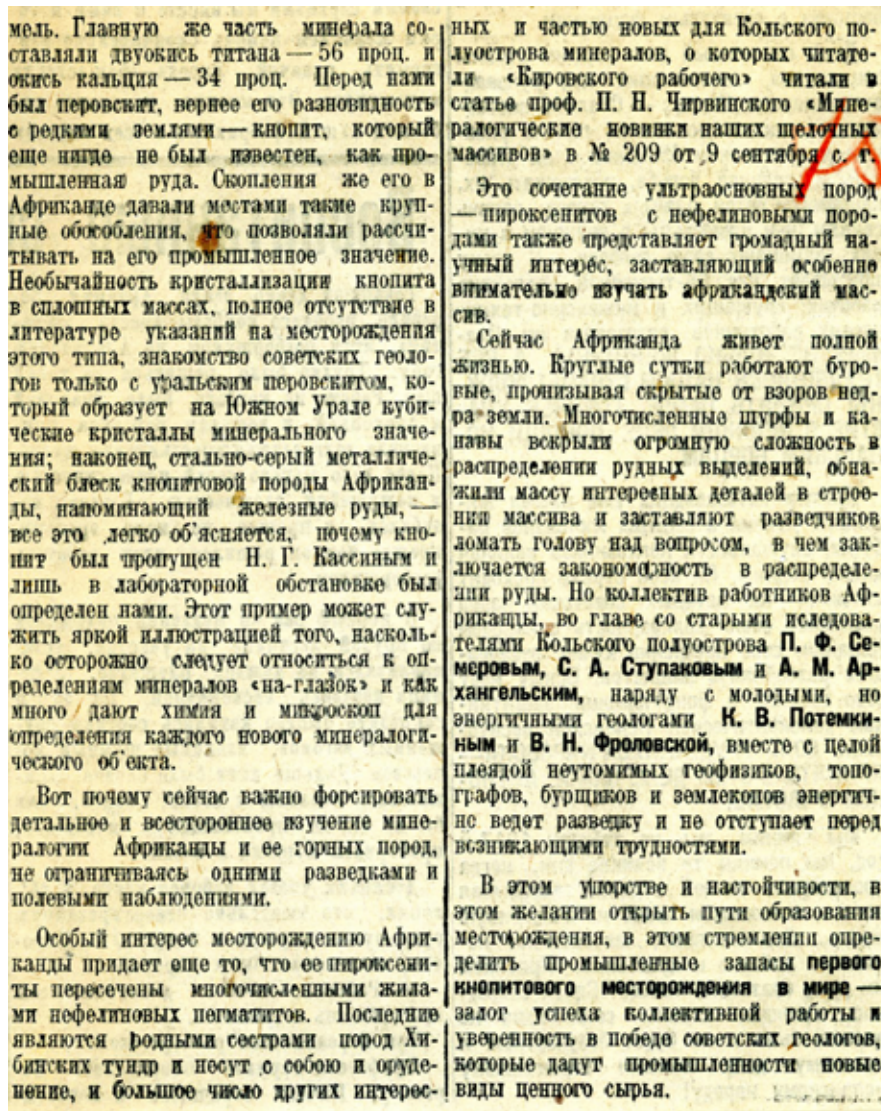


Рис. 1. Б.М. Куплетский. Статья в газете «Кировский рабочий» № 90 от 22.09.1936.

в сентябре 1935 г. Африкандский массив был обследован петрографом Б.М. Куплетским [7]. С его лёгкой руки появился термин «пироксеновая интрузия у ст. Африканда», и отмечено наличие в ней перовскитотитаномagnetитового оруденения (рис. 1). Вместо названия «перовскит» Б.М. часто использовал термин «кнопит» (разновидность, включающая редкие земли). Через несколько дней массив посетил геолог треста «Апатит» В.А. Афанасьев и сделал аналогичные выводы. В архивах нет данных о том, встречались ли в этот период Куплетский с Афанасьевым, делились ли они полученными результатами.

Руководство горно-химического треста «Апатит» не могло не оценить перспективы месторождения — руда в одном километре от железной дороги, в ней — дефицитные титан, ниобий, тантал, редкие земли (в основном, церий), радиоактивный торий (о его негативной роли в технологии обогащения и гидрометаллургии тогда никто не задумывался). В 1935-38 гг. геологический сектор треста поставил масштабные разведочные и добычные работы, закончившиеся составлением паспорта месторождения и защитой запасов в ГКЗ. Была организована Африкандская геолого-разведочная партия, правда, численностью всего 30 чел. В разные годы на месторождении работали геологи А.Л. Архангельский, М.С. Афанасьев, Н.А. Елисеев, Н.Ф. Касаткин, В.И. Котельников, К.В. Потёмкин, С.А. Ступаков, З.Г. Ушакова, М.И. Филиппович, В.Н. Флоровская и др. Особую роль сыграл зав. петрографическим кабинетом треста «Апатит» проф. П.Н. Чирвинский.

Общая площадь интрузии (рис. 2) ~ 7 км², но титановое оруденение приурочено к центральной части массива площадью ~ 1 км². Оно было оконтурено в результате магнитометрической съёмки зимой и летом 1935-36 гг.: проложено 193 км профилей, отработано 1765 точек наблюдения. В отчётах отмечаются



Рис. 2. Геологическая карта из паспорта месторождения Африканда, 1938 г.

стахановские методы работы геофизического отряда под руководством инженера-геофизика Е.Ф. Дробышевского. Летом 1936 г. проведена геологическая съёмка массива в масштабе 1:5000. В этот период на Африканском массиве в сопровождении акад. А.Н. Фрумкина побывал акад. А.Е. Ферсман [8], заинтересовавшийся новым минерально-сырьевым объектом (рис. 3). В 1936-37 гг. в Африканде пройдено и описано 55 канав общей протяжённостью 2040 м, 71 шурф (до 6 м глубиной), пробурено 19 скважин до глубины 200 м, описано 3612 м керна. Установлено, что оруденение продолжается и на бо́льшую глубину.



Рис. 3. Акад. А.Е. Ферсман на месторождении Африканда, 1936 г.



Рис. 4. «Крёстные отцы» Африканды: слева – Б.М. Куплетский (1894-1964), справа – П.Н. Чирвинский (1880-1955).

Материалов геолого-разведочных работ оказалось вполне достаточно для подсчёта запасов и составления паспорта месторождения.

Отметим большую роль в изучении Африканды двух известных кольских геологов – Б.М. Куплетского и П.Н. Чирвинского (рис. 4). Куплетский – один из первооткрывателей – жил в Москве, работал в Петрографическом институте АН СССР (ПЕТРИН) и на Кольском п-ове бывал наездами (между трестом «Апатит» и ПЕТРИНОм был заключён договор). Если работа геологов треста, в основном, отражена в отчётах, то Б.М. опубликовал несколько пространственных статей по Африкандскому месторождению [4]. В них, в частности, указано, что массив сложен оливинитами и пироксенитами, несущими титаномагнетитоперовскитовое оруденение, и щелочными породами мальтегийт-якупирангитовой серии. Абсолютный возраст интрузии определён им в 340 млн. лет.

П.Н. Чирвинский постоянно жил в Кировске, находясь в ссылке, но работал очень активно. Едва ли в регионе найдётся геологический объект, в изучении которого П.Н. не принял участие. Он посещал месторождение, исследовал его геологию, минералогию, петрографию, анализировал результаты геологической съёмки и разведки, участвовал в составлении отчётов (рис. 5). П.Н. привлёк к разработке методики химанализов зав. геохимической лабораторией Кольской научной базы АН СССР «Тиетта» Б.Н. Мелентьева [9]. Наконец, П.Н. составил подробное описание Африкандского месторождения, использованное при составлении паспорта: им выделено 9 типов пород (из них 4 типа рудных пород), диагностировано 14 минералов. Его печатная работа (с соавторами) [6] – по существу, «малая энциклопедия» месторождения. В архиве сохранились два письма 1936 г. от Б.М. Куплетского к П.Н. Чирвинскому (рис. 6). Из них ясно, что геологи относились друг к другу с огромным уважением, обсуждали сложные геологические вопросы, обменивались информацией. Возникли новые геологические термины: «пироксеновый и слюдяной африкандит», «якупирангит». Последнее название применительно к Африканде приписывается А.Е. Ферсману [8].



Рис. 5. Рабочая тетрадь П.Н. Чирвинского, 1936 г.

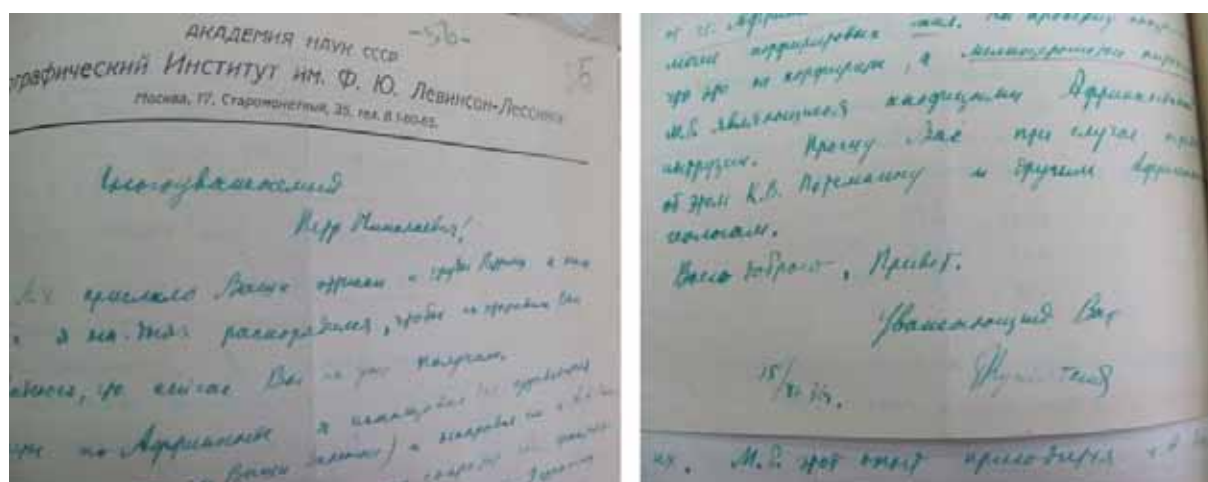


Рис. 6. Фрагменты письма Б.М. Куплетского к П.Н. Чирвинскому от 15.11.1936.

В 1938 г. геологом С.А. Ступаковым составлен паспорт Африканского месторождения (рис. 7). Запасы руды по всем категориям определены в 432 млн. т, содержание TiO_2 переменное, но достаточно высокое (в генеральной пробе, использованной П.А. Чирвинским для анализов – 14.5 %). Запасы прошли защиту в ГКЗ и утверждены в 1938 г. Мажорный финал отражён в паспорте: «Африканское месторождение титановых руд является крупнейшим в мире».

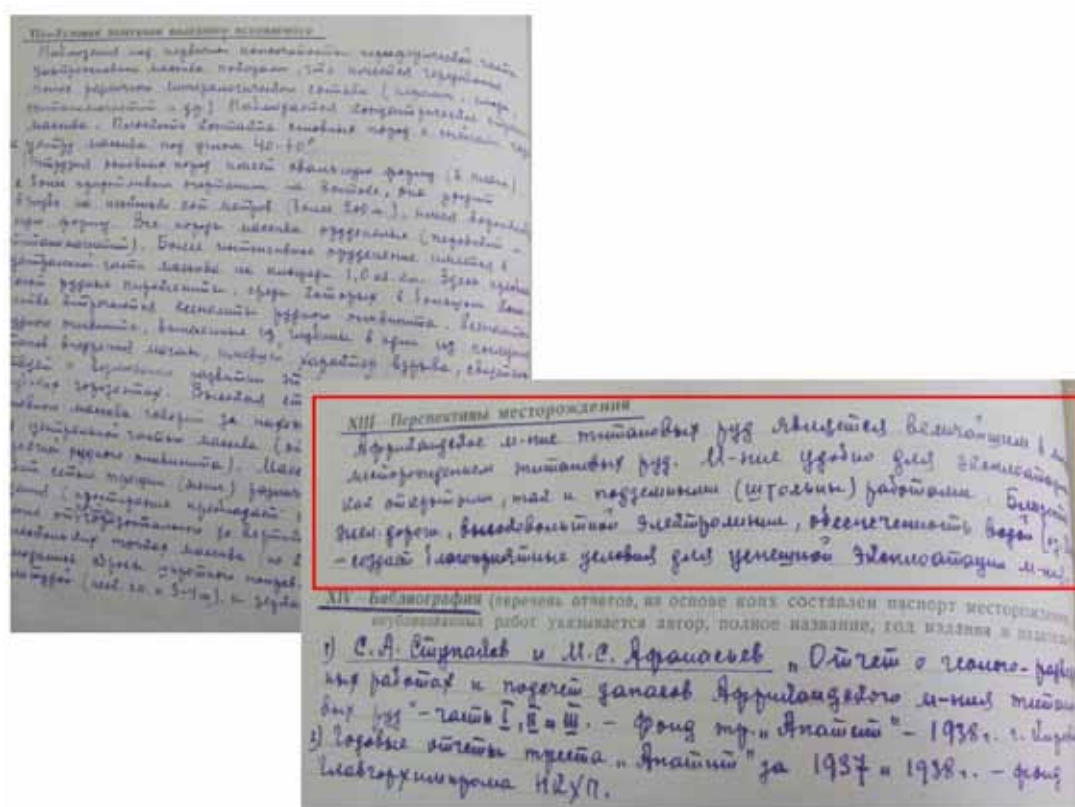


Рис. 7. Фрагменты паспорта Африканского месторождения, 1938 г.

Руководство комбината «Апатит» возлагало на африканский перовскит определённые надежды. Одновременно с разведкой началась добыча руды, было заложено 9 небольших карьеров (например, карьер № 9 площадью всего 200 м²). Для технологических исследований в 1937 г. добыто 737 т руды с содержанием TiO_2 16-22 %. В апреле 1938 г. старший геолог комбината «Апатит» Н.Ф. Касаткин выступил в газете «Кировский рабочий» со статьёй «Пора взяться всерьёз за промышленное освоение перовскита» [10]. Научно-исследовательской станцией (НИС) комбината «Апатит» разработана и опробована комбиниро-

ванная схема обогащения руды, включающая гравитацию и магнитную сепарацию. В результате удалось получить перовскитовый концентрат с содержанием до 51,3 % TiO_2 с извлечением до 66 %. Предварительные опыты показали возможность разложения перовскита серной кислотой, а также извлечения ниобия и тантала. «Апатит» поставлял небольшие партии концентрата (до нескольких тонн) различным предприятиям Москвы, Ленинграда и других городов для промышленных испытаний и получения ферросплавов, а также пигментов на основе TiO_2 . Были получены обнадеживающие результаты. Директор комбината К.И. Соснов (1937-39) неоднократно обращался с письмами в «Главхимпром», «Главспецсталь», «Главкраска» и непосредственно на предприятия с предложением использования перовскитового концентрата [1]. В 1938 г. на НИС предлагалось произвести 1000 т концентрата, который нужно было сбывать. Предприятия концентрат испытывали, высылали представителей для заключения договоров, но дело не двигалось: не устраивали то цена, то качество концентрата. Но зачастую мешала обычная инертность – есть ильменитовый концентрат, к нему приновились, а испытания нового сырья требуют усилий и нестандартного подхода. Начало истории африкандского перовскита завершилось в 1941 г.

* * *

После войны силами ЛГРУ разведка Африкандского массива была продолжена (1948-51), уточнены запасы руды по всем категориям до 600 млн. т. Африкандское рудоуправление было передано в Министерство чёрной металлургии, составлены проекты, началось строительство. В 1957 г. пущены рудник и обогатительная фабрика на 500 тыс. т руды в год. Проектных технологических показателей достичь не удалось, и с 1959 г. Африкандское рудоуправление неожиданно перешло на обогащение печенгской медно-никелевой руды. Так продолжалось почти 20 лет. По экономическим и технологическим соображениям в 1972 г. запасы титановой руды были сняты с баланса. В 1980 г. на базе Африканды организован Кольский филиал «Механобра» для проведения полупромышленных испытаний различных обогатительных технологий для руд разных месторождений. В 1990-е гг. промышленные предприятия Африканды прекратили своё существование. Наступила пора забвения, с которой авторы столкнулись во время экскурсии в сентябре 2009 г. (рис. 8-11). Приёмный бункер обогатительной фабрики с надеждой ожидает новую титановую руду, ведь Африканда включена в реестр объектов, предлагаемых к лицензированию в 2011 г.



Рис. 8. Геологическая экскурсия в Африканду, сентябрь 2009 г. Один из карьеров 1930-х гг.



Рис. 9. Большой карьер 1950-х гг., ноябрь 2009 г.



Рис. 10. Руины обогатительной фабрики, сентябрь 2009 г.



Рис. 11. Приёмный бункер ждёт руду, сентябрь 2009 г.

Авторы выражают благодарность директору архива ГОУ ГАМО в г. Кировске М.Д. Петровой, сотрудницам архива С.М. Салимовой и В.М. Костюк за помощь в работе с документами. Также выражаем благодарность сотруднику КНЦ РАН А.Д. Токареву за предоставленную копию статьи Б.М. Куплетского «Годовщина Африканды», 1936 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОУ ГАМО в г. Кировске. Ф. 179, оп. 1, д. №№ 546, 563, 663, 671, 672, 679, 766, 770, 855, 863, 865, 869, 1019, 1033, 1267.
2. ГОУ ГАМО в г. Кировске. Ф. 179, оп. 11, д. №№ 54, 55, 285, 338, 416, 543, 779.
3. ГОУ ГАМО в г. Кировске. Ф. 293, оп. 1-4.
4. Куплетский Б.М. Пироксеновая интрузия у ст. Африканда на Кольском п-ове // Тр. Петрографического ин-та АН СССР. 1937. Вып. 12. С. 71-88.
5. Куплетский Б.М. Пироксенитовая интрузия у ст. Африканда. XVII Межд. геол. конгресс. Северная экскурсия: Кольский полуостров. М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1937. С. 40-50.
6. Чирвинский П.Н., Афанасьев Н.С., Ушакова З.Г. Массив ультраосновных пород у ст. Африканда на Кольском полуострове // Тр. Кольской базы АН СССР. 1940. Вып. 5. С. 31-70.
7. Куплетский Б.М. Годовщина Африканды // «Кировский рабочий». № 90 от 22.09.1936.
8. Флоровская В.Н. Кольские встречи // «Тиетта». 2009. № 3(9). С. 66-68.
9. Мелентьев Б.Н., Терехова А.С. Схема анализа перовскита и его аналогов // Тр. Кольской базы АН СССР. 1940. Вып. 5. С. 71-76.
10. Касаткин Н.Ф. Пора взяться всерьёз за промышленное освоение перовскита // «Кировский рабочий». № 83 от 11.04.1938.

ИЗ ПЕРЕПИСКИ Б.М. КУПЛЕТСКОГО И П.Н. ЧИРВИНСКОГО

Красоткин И.С.¹, Войтеховский Ю.Л.^{1,2}, Лесков А.Л.^{1,3}

¹ Кольское отделение РМО, Апатиты

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru

³ ОАО «Апатит», Кировск

FROM CORRESPONDENCE OF B.M. KUPLETSKY AND P.M. CHIRVINSKY

Krasotkin I.S.¹, Voytekhovsky Yu.L.^{1,2}, Leskov A.L.^{1,3}

¹ Kola Branch RMS, Apatity

² Geological Institute KSC RAS, Apatity, woyt@geoksc.apatity.ru

³ JSC «Apatit», Kirovsk

The article provides B.M. Kupletsky's letters to P.N. Chirvinsky discovered in the Kirovsk Archive. The geologists with different lives, who remained bright traces in the history of the Kola Peninsula development, discuss geological, mineralogical and petrographical aspects of structure of the Africanda titanium-magnetite ores deposit. The history of study of the deposit is highlighted in another article of the current volume.

При работе в архиве ГОУ ГАМО в г. Кировске удалось обнаружить два ранее не известных письма, посвящённых изучению Африкандского месторождения [1]. Их автор – Б.М. Куплетский, сотрудник Петрографического института АН СССР в Москве. Его выдающиеся заслуги в развитии геологии отмечены преемником акад. А.Е. Ферсмана на посту руководителя Кольской научной базы АН СССР (1945-1952) акад. Д.С. Белянкиным в представлении на соискание степени члена-корреспондента АН СССР от 13.03.1943 [2]: «Пользуется заслуженной известностью как один из лучших петрографов Союза. Наиболее интересные и ценные его работы относятся к петрографии Кольского п-ова, откуда исчерпывающим образом описаны им, с одной стороны, нефелиновые сиениты и другие щелочные магматические породы Хибин, а с другой – ультрабазиты Африканды...». Адресат писем – выдающийся геолог проф. П.Н. Чирвинский [3], заведующий Петрографическим кабинетом горно-химического треста «Апатит» в г. Кировске. Оба письма датированы 1936 г. В них обсуждаются различные геологические, минералогические и петрографические аспекты строения Африкандского месторождения титаномagnetитовых руд. Письма выполнены от руки зелёными чернилами на официальных бланках Петрографического института АН СССР им. акад. Ф.Ю. Левинсон-Лессинга. Нам удалось расшифровать рукописи. Тексты приводятся ниже с сохранением авторской орфографии и пунктуации. Подчёркивания и дописки простым и красным карандашами, видимо, принадлежат адресату, но одно слово дважды подчёркнуто автором писем.

Академия наук СССР

Петрографический институт им. Ф.Ю. Левинсон-Лессинга

Москва, 17, Старомонетный, 35, тел. В 1-60-65

Многоуважаемый Пётр Николаевич!

Издательство А.Н. прислало Ваши оттиски и труды Петрина к нам в Институт и я на-днях распорядился, чтобы их отправили Вам в Кировск. Надеюсь, что сейчас Вы их уже получили.

Ваши подсчеты по Африканде я использовал для путеводителя (конечно с указанием, что это Ваши данные) и направил его А.А. Полканову, как редактору. Надеюсь, что он не сократит этой фактической части, хотя объём путеводителя и возрос у меня до 9 страниц на машинке. Путеводитель я написал один, т.к. не мог здесь договориться с Антоновым ни по номенклатуре пород, ни по вопросу об «эффузивных жилах». М.б. он на меня за это обидится, но ничего не попишешь.

Вполне согласен с Вами, что «маншеитит» – чепуха, но близко к тому и «вибетоит». Я извлёк из наших коллекций оригиналы Бреггера и конечно вибетоит Бреггера и вибетоит Антонова – совсем разные вещи. В первом пироксен Ti-авгит, во втором – диопсид, первый – чёрная компактная среднезернистая порода, второй – серозелёная пегматоидная порода, я называю её просто «пегматоидный пироксенит с кальцитом и титанитом», тем более, что микроскопически в нём постоянно наблюдается пегматитовое прораствание диопсида, роговой обманки и кальцита.

«Турьит» Антонова, конечно так называться не может, т.к. не совпадает с турьитом ни минералогически, ни по условиям залегания, т.к. Рамзаевский турьит жильная порода, а здесь она глубинная. Ваш общий термин мелилитолит, конечно гораздо удачнее. Мне представляется, что здесь может не вредно будет и окрестить эту породу как-нибудь, надо лишь выяснить её генезис и постоянство в содержании мелилита. Последнее всё-же очень сильно колеблется. М.б. пока её стоит называть «мелилитовым оливинитом?»»

Я сейчас выделил около 2.5 гр. чистого мелилита и пустил его в анализ, чтобы внести ясность в его природу. Также отбираю материал и для анализа чёрной слюды Африканды, т.к. считаю, что она должна быть богата титаном и вряд-ли это просто биотит. По получении данных немедленно сообщу Вам, т.к. считаю, что взаимный обмен данными может принести только пользу в общем деле изучения месторождения.

Всего доброго.

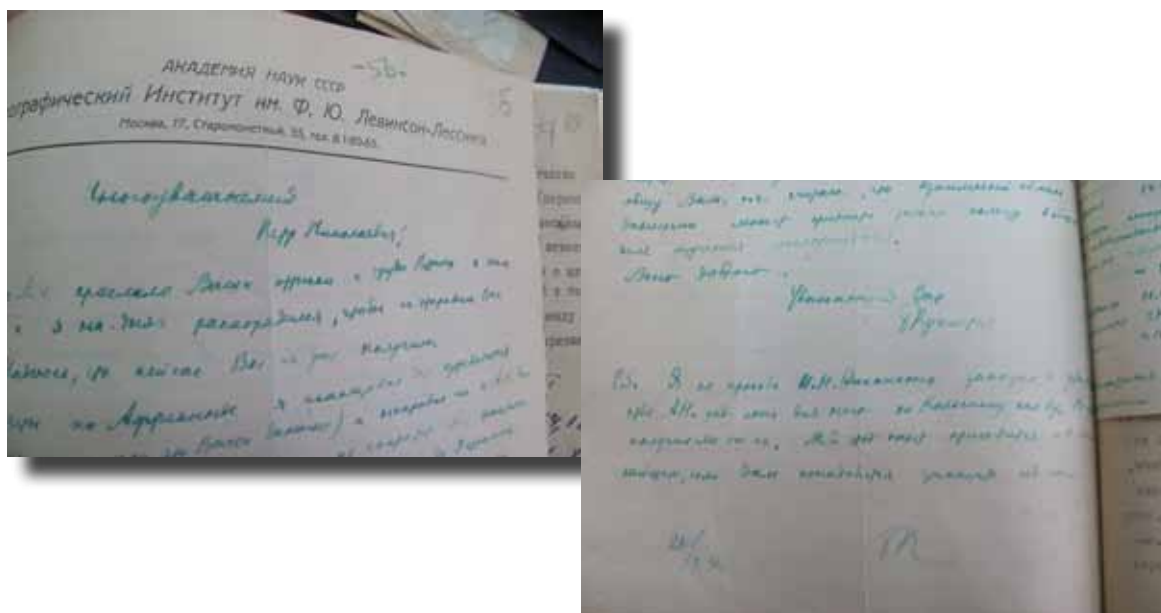
Уважающий Вас

Б. Куплетский (подпись)

P.S. Я по просьбе М.Н. Джаксона заказал в издательстве АН ряд книг для него по Кольскому пол-ву. Не знаю, получил ли он их. М.б. этот опыт пригодится и в дальнейшем, если Вам понадобится заказать ряд книг.

26/X 36 г.

Б. Куплетский (подпись)



Академия наук СССР
Петрографический институт им. Ф.Ю. Левинсон-Лессинга
Москва, 17, Старомонетный, 35, тел. В 1-60-65

Многоуважаемый Пётр Николаевич!

Спасибо Вам ещё раз за присланные подсчеты. Считаю, что состав мелилитовых оливинитов не является таким постоянным, как Вы считаете. М.б. это средний, более устойчивый тип, но наряду с ним имеются участки и сплошного обогащения мелилитом и более рассеянные разности, одна из которых имеет по моим подсчетам (весовые %) такой состав: титаномagnetит – 28.9, кнопит – 28.2, оливин – 29.6, мелилит – 13.3 %. Сейчас пытаюсь расшифровать мелилит и его изменения иммерзионным методом.

Кроме того я занялся несколькими подсчётами пироксенитов, и для крупнозернистых разностей 19, 28 и 38^я канав получил такой весовой состав:

				Средн	Последняя колонка вписана карандашом, очевидно, П.Н. Чирвинским. – Прим. авт.
Пироксен	63.1	82.0	76.8		
Титаномагнетит	12.2	8.9	12.9	11.3	
Кнопит	24.7	9.1	10.3	14.7	

Эти цифры показывают неравномерность оруденения; что подтверждается и составом мелкозернистых пироксенитов северного участка, для которых мне Холмянский переслал такие объёмные подсчеты

Пироксен	76.10	85.94	62.50	60.50
Титаномагнетит	9.76	7.52	26.25	26.84
Кнопит	14.14	6.47	11.25	12.66

Просматривая шлифы и анализируя данные микроскопии, я прихожу к выводу, что основная магма Африканды, конечно, наглоталась где-то извести, но только вряд-ли это были известняки на поверхности; скорее, какие-то известковые осадки на глубине.

По-прежнему думаю, что в процессе дифференциации от пироксенитов к нефелиновым пегматитам явлений поглощения уже не было; вероятнее можно считать, что раннее поглощение ультраосновной магмой известняков направило дальнейший ход дифференциации в сторону появления нефелиновых пегматитов. В этом смысле я и пишу в заметке, которую на-днях сдаю в Труды Петрина. Т.к. эта статья увидит свет не раньше, чем через год, я думаю копию её прислать в Кировск, м.б. П.Ф. Семерову.

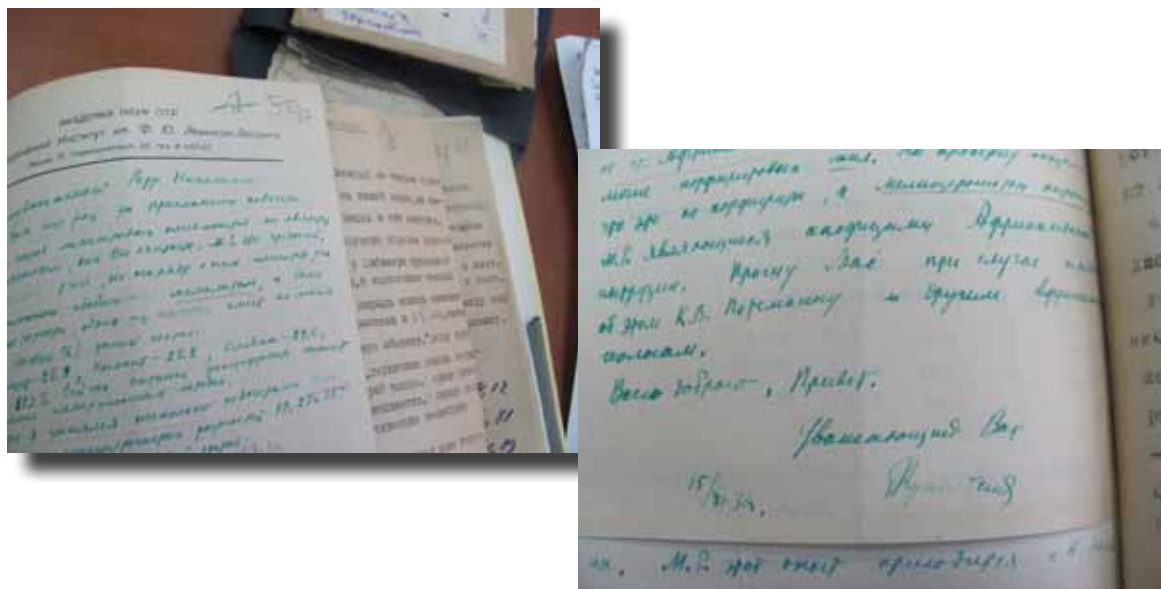
Ещё одна деталь. В карьере у ж. дор. к западу от ст. Африканда я предполагал в гнейсах наличие порфиритовых жил. На проверку оказалось, что это не порфириты, а мелкозернистые пироксены, м.б. являющиеся апофизами Африкандской интрузии. Прошу Вас при случае передать об этом К.В. Потёмкину и другим Африкандским геологам.

Всего доброго. Привет.

Уважающий Вас

15/XI 36 г.

Б. Куплетский (подпись)



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОУ ГАМО в г. Кировске. Ф. 179, оп. 11, д. № 285.
2. Белянкин Дмитрий Степанович (1876-1953). Геолог, петрограф, акад. АН СССР. Архив РАН. Ф. 1733, оп. 1, д. 2, л. 6.
3. Шпаченко А.К. Нордическая фаза П.Н. Чирвинского // Тр. II Ферсмановской научн. сессии Кольского отделения РМО, посв. 140-летию со дня рожд. В. Рамзая. Апатиты, 18-19 апр. 2005 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2005. С. 27-30.

**АКАДЕМИК Д.С. БЕЛЯНКИН – ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОЛЬСКОЙ БАЗЫ АН СССР –
КОЛЬСКОГО ФИЛИАЛА АН СССР**

Макарова Е.И.
Научный архив КНЦ РАН

**ACADEMICIAN D.S. BELYANKIN – CHAIRMAN OF THE KOLA STATION AS USSR –
KOLA BRANCH AS USSR**

Makarova E.I.
Scientific Archive KSC RAS

Basing on archive evidence, the article reports on Acad. D.S. Belyankin's biography and important role in organizing science on the Kola North in the post-war time, when the Kola Scientific Station was transferred back from its evacuation. The article highlights Acad. D.S. Belyankin's contribution to the development of the novel scientific discipline of technical petrography resting on the edge of chemistry, metallurgy and petrography. The discipline best performed during the post-war years of rapid industrial reconstruction.

В истории Кольского научного центра РАН акад. Дмитрий Степанович Белянкин занимает особое место. Несмотря на сравнительно недолгий период руководства Кольской базой (КБ) / Кольским филиалом (КФ) АН СССР, он поддержал и тем самым сохранил её после смерти руководителя – акад. А.Е. Ферсмана, в мае 1945 г. В тяжёлые послевоенные годы акад. Д.С. Белянкин возглавил работы по восстановлению научного потенциала и материально-технической базы КБ АН, эвакуированной из г. Сыктывкара в 1944 г. на пепелище – прекрасное здание «Тиетты» в Хибинах уничтожил пожар 1941 г. При акад. Д.С. Белянине КБ АН СССР получила второе рождение, сосредоточившись на научно-исследовательских работах по изучению природных богатств Кольского п-ова и развитию производственных ресурсов Мурманской обл. Вскоре КБ АН СССР была преобразована в КФ АН СССР. Своей повседневной заботой о развитии геологии на Кольском п-ове Д.С. Белянкин подготовил почву для воспитания молодого поколения советских геологов, при которых под руководством акад. А.В. Сидоренко КФ АН СССР превратился в крупнейший научный центр Крайнего Севера страны.

Об акад. Д.С. Белянине как личности и его деятельности на Кольском п-ове свидетельств сохранилось немного. Возможно, это связано с его занятостью в разных научных организациях. В ходе поисковой работы в Архиве РАН выявлен личный фонд № 1733 «Академик Белянкин Дмитрий Степанович (1876-1953 гг.)», переданный дочерью учёного Е.Д. Белянкиной через двадцать лет после его кончины. Личный фонд акад. Белянкина состоит из 34 дел за 1896-1960 гг., объединённых в опись № 1 «Научные труды, биографические документы, документы о деятельности за 1896-1960 гг.». Опись состоит из разделов и подразделов, разработанных в соответствии с типовой схемой классификации обработки документов личного происхождения учёных Академии наук Архива РАН. Первый раздел – «Научные труды» – содержит всего 2 дела за 1942-1943 гг.: статью «Советская техническая петрография к 25-летию Октября» (1942) и отзывы о трудах других лиц. Второй раздел – «Биографические документы» – состоит из 28 дел за 1896-1960 гг. и содержит подлинники личных документов: свидетельство о рождении, аттестат об окончании Вологодской духовной семинарии, диплом об окончании Императорского Юрьевского университета и диплом доктора наук; приписное свидетельство о воинской повинности, почётные грамоты, удостоверения член-корреспондента и действительного члена АН СССР, удостоверения к медалям, поздравительные телеграммы и адреса – с избранием в действительные члены АН СССР, награждением Орденом Ленина, юбилейными датами, газетные вырезки со статьёй о Д.С. Белянине.

Фотораздел «Документы о деятельности Белянкина Д.С.» состоит из 4 дел за 1903-1953 гг. и включает документы организационно-распорядительного характера: уведомления Петербургского университета и постановления Президиума АН СССР, Всесоюзного комитета по делам высшей школы СНК СССР, об избрании в комиссии, комитеты, советы и проч. Все документы в разделах расположены по хронологии их создания.

В личном фонде содержится биографическая справка «Биография Д.С. Белянкина». Ниже она приводится в полном объёме с сохранением авторской орфографии и пунктуации, небольшими дополнениями и приложением текстов некоторых документов, отражающих вехи жизни акад. Д.С. Белянкина.

БИОГРАФИЯ Д.С. БЕЛЯНКИНА

Дмитрий Степанович Белянкин родился 23.08.1876 (11.08. по старому стилю) в с. Ломаниха Вологодской губернии в семье священника. Окончил в 1897 г. Вологодскую духовную семинарию, поступил в 1897 году в Юрьевский императорский университет г. Дерпте в Эстонии, тогда входившей в состав Российской империи, где закончил в 1901 г. физико-математический факультет, защитив дипломную работу: «Аллотропия теллура». В 1903 г. Д.С. Белянкин был зачислен в должности лаборанта на кафедру минералогии и геологии Петербургского политехнического института (в советское время преобразованного в Ленинградский индустриальный институт).

Круг научных интересов Д.С. Белянкина с самого начала его трудовой деятельности был связан с петрографией Урала. В 1909-1910 гг. он занимался детальным изучением корундовых пород Урала, описал уральские минералы: полевой шпат, вишневиты, амфиболы и др., написал научный труд «Очерки по петрографии Ильменских гор», составил петрографическую карту Ильменских гор (1915 г.).

Научно-исследовательская деятельность на Кавказе и в Закавказье связана с периодом 1912-1915 гг. После открытия им интрузивных процессов, приводящих к образованию крупных гранитных массивов, вёл систематические исследования полиметаллических месторождений и месторождений редких элементов (кристобалит в лавах). По этому региону им опубликованы научные работы: в 1914 г – «О Дарьяльском граните», и в 1915 г. – «Опыт петрографической характеристики Бизингии и Балкарии».

Советский период научной деятельности Д.С. Белянкина после 1917 г. связан с развитием металлургических и силикатных производств в СССР, он изучает искусственные технические каменные продукты. Результатом этой работы стали статьи: «Некоторые параллели из области петрографии технического камня и петрография естественных горных пород»; «К микроскопии неметаллических включений в стали» (1926 г.); Д.С. Белянкин ввёл в научный оборот термин «техническая порода» и внёс «техническую петрографию» как самостоятельную ветвь петрографии. В 1932 г. Д.С. Белянкин был избран член-корреспондентом АН СССР; в 1934 г. получил ученую степень доктора геологических наук без защиты диссертации; 27.09.1943 избран действующим членом АН СССР.

В годы Великой Отечественной войны 1941-1945 гг. Д.С. Белянкин с группой геологов изучает руды чёрных и цветных металлов на Урале, неметаллические полезные ископаемые (огнеупорные глины, кварциты). Он расширил понятие «неметаллическое сырьё»; детально изучил высокоглинозёмистые шлаки, исследовал передельные шлаки для извлечения из них ванадия. В этот период и после войны он руководил Институтом геологических наук (1943-1947 гг.) и Минералогическим музеем (1948-1952 гг.); в послевоенное время – Кольской базой – Кольским филиалом АН СССР (1945-1948-1951 гг.). Его научная деятельность связана с исследованием петрографии искусственных продуктов заводских промышленных шлаков, огнеупоров, стекол, цементов и т.п. Помимо этого Дмитрий Степанович более 40 лет вёл педагогическую деятельность: преподавал в г. Ленинграде – в Педагогическом, Политехническом, Химико-технологическом, Металлургическом и Петрографическом институтах, а также – в Московском Индустриальном институте (1918-1941 гг.). Д.С. Белянкин состоял членом Российского минералогического общества и Общества естествоиспытателей при Ленинградском университете, членом научных советов кристаллографической лаборатории АН СССР, металлургического института АН СССР, в Москве – Геологоразведочного института им. С. Орджоникидзе и др.

За заслуги перед страной Д.С. Белянкин дважды награждён Орденом Ленина (1945, 1946); Орденом Трудового Красного Знамени (1951) и правительственными медалями и золотой медалью им. А.П. Карпинского, став лауреатом премии им. А.П. Карпинского. В его честь названа гора в Антарктиде и минерал белянкит. Д.С. Белянкин умер 20.06.1953.

Приложение 1

13.06.1897 года.

Аттестат об окончании Вологодской духовной семинарии

30 предметов

дисциплин, в т.ч. поведение 5

языки:

греческий – 5;

латынь – 5;

французский -;

немецкий – 5;
 еврейский – .
 Другие:
 Церковное пение – 5;
 Изъяснение Священного писания – оч. хор. (4);
 Библейская история – отл.;
 Общая церковная история – 5;
 История русской церкви – 5;
 Основное – 5;
 Богословие:
 Догматическое – 5;
 Нравственное – 5;
 Обличительное – 5;
 История и обличение русского раскола – 5;
 Практическое руководство для пастырей церкви – 5;
Гомилетика – 5;
Литургика – 5;
 Теория русской словесности – 5;
 История русской литературы – 5;
 Всеобщая гражданская история – 5;
 Русская гражданская история – 5;
 Алгебра – 5;
 Геометрия с пасхалией – 5;
 Физика – 5;
 Логика – 5;
 Философия – 5;
 Психология – 5;
 Педагогика с дидактикой – 5;

«По окончанию» причислен Педагогическим Собранием Семинарского правления, с утверждением епархиального архиерея, к первому разряду воспитанников оной и удостоен звания Студента Семинарии.

Подписи: и.д. ректора иеромонах Феод.
 и.д. инспектирующего преподавателя Леонид Соколов
 Главного Правления преподаватель Вшалауров
 Главного Правления преподаватель Р. Заболотский
Секр. Св-к Андрей Неразборч.

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. Д. № 4. Л. 1-2.

Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 2

Свидетельство

По указу Его Императорского Величества, Вологодская Духовная Консисто́рия, впоследствии прошения воспитанника Вологодской Духовной Семинарии VI класса 2-го отделения Димитрия Стефанова Белянкина метрического свидетельства о времени рождения и крещения его самого симъ свидетельствует «Вологодского уезда Николаевской Ламанской церкви въ метрической книге за 1876 годъ въ первой части, подъ № 20 мужского пола значится: тысяча восемьсотъ семьдесятъ шестого года августа одиннадцатого дня у приходского священника Стефана Лукина Белянкина отъ законной жены его Екатерины Ивановой, православного вероисповидания родился, а пятнадцатого августа крещен сын Димитрий. При крещении восприемником был студент Вологодской Духовной Семинарии Кирилл Павлович Заболотский.

Подписи: Член Консисто́рии
 Секретарь
 Евгений Соколов

печать Вологодской Духовной Консисто́рии.

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. № 5. Л. 1.
Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 3

Диплом об окончании Императорского Юрьевского Университета. (Дерпт-Тарту) Эстонская ССР. Л.Л. Матрикуль.

«Императорским Юрьевским Университетом сим удостоверяется, что Дмитрий Стефанович Белянкин ниже означенного числа принят в число студентов сего университета по физико-математическому факультету.

Сентября 27 дня 1897 года

№ 16575

Печать Ректор Подпись

Секретарь по студенческим делам Подпись

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. Д. № 6. Л. 19.

Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 4

Список воспитанников учебных заведений города Юрьева, выбывших

№	Ф.И.О.	Куда
	Белянкин Дмитрий Стефанович	Вологда, Садовая 17

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. Д. № 6. Л. 3-5.

Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 5

Грамота № 4 от 04.11.1932г.

«Дирекция, Коллектив ВКПБ и МК института цемента награждает товарища Белянкина Дмитрия Степановича почётным званием УДАРНИКА 4-го года пятилетки, передового борца на фронте социального строительства, активно проявившего себя в борьбе за выполнение пятилетки в 4 года, за повышение производительности труда, за прекрасное руководство работой»

Подписи:

Директор Подпись Печать

Секретарь подпись

Председатель МС подпись

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. Д. № 8. Л. 1-14.

Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 6

Постановление Общего собрания АН СССР от 27.09.1943. л. 4 п. 3

«Выборы действующих членов Академии Наук СССР».

г.) По отделению геолого-географических наук.

Доклад академика-секретаря Отделения академика В.А. Обручева.

В соответствии с п. 19 Устава Академии Наук СССР избрать действующим членом Академии Наук СССР Белянкина Дмитрия Степановича

Председатель Президиума АН СССР, академик

б/п

В.Л. Комаров

Акад.-секретарь

б/п

Н.Г. Бруевич

АН СССР, академик

С подлинным верно
Заведующая протокольным отделом
Секретариата Президиума Академии Наук СССР

В.М. Бориневская

подпись

подпись неразборчиво

АРАН Ф. 3. Д. № 172.

Личное дело академика Д.С. Белянкина № 2. Л. 1.

Приложение 7

Доверенность

(на бланке АН СССР с подписью вице-президента АН СССР И.П. Бардина, гербовая печать).

Настоящей доверенностью Президиум Академии наук СССР в лице вице-президента Академии наук СССР академика Ивана Павловича Бардина, действующей на основании Устава АН СССР, утверждённого СНК СССР 23 ноября 1935 г. (Собр. зак. СССР – 1935 г., № 59, ст. 484) уполномочивает председателя Президиума Кольского филиала Академии наук СССР академика Дмитрия Степановича Белянкина заведовать и управлять означенным филиалом в соответствии с Положением о филиалах АН СССР, утверждённом Президиумом Академии наук СССР 21 января 1941 года (пр. № 3, § 4).

В частности, академику Белянкину Д.С. предоставляется право:

- 1.) Открывать и закрывать расчётные, текущие и бюджетные счета в Госбанке, а также в других банках.
- 2.) Распоряжаться открытыми в банках на имя Филиала счетами, подписывать чеки, счета-фактуры, денежные поручения и другие денежные документы.
- 3.) Выдавать от имени Филиала обязательства и заключать договоры.
- 4.) Получать и отправлять всякого рода корреспонденцию, грузы, ценности и имущество, принадлежащие Филиалу.
- 5.) Нанимать и увольнять работников и служащих Филиала.
- 6.) Представлять интересы Филиала в государственном судебном арбитраже, административных учреждениях и общественных организациях.

Настоящая доверенность с правом передоверия выдана Д.С. Белянкину сроком по тридцать первое декабря тысяча девятьсот пятьдесят первого года.

Гербовая печать подпись И.П. Бардин.

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. Д. № 32. Л. 11.

Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 8

Адрес-поздравление к 75-летию от КФ АН

Мы, сотрудники КФ им. С.М. Кирова Академии наук Союза ССР, сердечно поздравляем Вас со знаменательным днём семидесятилетия со дня Вашего рождения и пятидесятилетием научной и педагогической деятельности.

В послевоенные годы Вы, дорогой Дмитрий Степанович, вложили много сил и труда в дело организации и проведения научно-исследовательских работ нашего Филиала по изучению природных богатств Кольского полуострова и развития природных сил Мурманской области. За это время, бывшая КБ АН СССР выросла в крупнейший научный центр Крайнего Севера нашей страны. Наш коллектив высоко ценит Ваши заслуги в области развития отечественной геологии и петрографии, но особенно дороги для нас Ваши труды геологии Кольского полуострова. Вместе с тем, мы с глубокой признательностью отмечаем Вашу повседневную заботу и учение в воспитании молодого поколения советских геологов.

Руководствуясь указаниями великого Сталина – широко применять в научной работе метод творческой дискуссии и следуя в этом отношении Вашему благородному примеру беззаветного служения перовой советской науке, коллектив филиала и в дальнейшем приложит все силы к повышению качества научной работы и укреплению связи науки с производством. В день славного юбилея от всей души желаем Вам, дорогой Дмитрий Степанович, доброго здоровья, долгих лет жизни, и плодотворной работы на благо процветания нашей любимой Родины.

Подписи (очень чёткие – Е.М.): Галахов, Мирская, Мотов, Бельков, Денисов, Белякова, Волкова, Б. Юдин, Горохов, Богданов, Батиева, М. Иванова, М. Волкова, Симорукова, Серова, А. Мокрецов, А. Кобок, В. Тетров, Воронков, Богданов, С. Курбатов и др.

АРАН. Ф. 1733. Оп. 1. Д. № 18. Л. 4.

Подлинник воспроизведён дословно

Приложение 9 (из личного дела Д.С. Белянкина)

Личный листок по учёту кадров на типовом бланке

Белянкин Д.С.

<u>Должность</u> (наименование учреждения, организации, предприятия)	Наименование наркомата, главкома, ведомства и т. д., в систему которой учреждение, организация, предприятие входит	Местонахождение	Дата	Основные записи	Подпись, ...
ИО директора	Институт Геологических наук АН СССР	—	20.04. 1944, осв. 1947		
Член Президиума СОПСа			ос. 19.01 1946		
Директор	Кольской базы	Академии Наук СССР	26.11.1948 1950	(испр. 1956)	
Академик- секретарь	ОГГН	Академии Наук СССР	23.VI.1949		
Председатель Президиума	Кольского филиала				
Дир. Мин.	муз. АН СССР				

Запись: умер 20 июня 1953 г. в городе Москве. Роспись (неразборчиво).

(Из дополнения к личному листку по учёту кадров)

«Отметки о награждениях Верховным Советом СССР»

Дата	Кем награждён	За что награждён	Название ордена, медали	Роспись
10.VII.1945	<u>Пр. В.С. СССР</u>	В связи с 220-летием АН СССР	Орден Ленина	
1.IX.1946	<u>Пр. В.С. СССР</u>	В связи с 70-летием со дня рождения	Орден Ленина	
19.IX.1951		В связи с 75-летием	Орден Трудового Красного Знамени	

Справка (на бланке Управления кадров АН СССР)

ФИО – Белянкин Дмитрий Степанович.

Учёная степень – академик, доктор геологических наук.

Год и месяц рождения – 23.VIII.1876, с. Ломаниха, Вологодская г.

Национальность – русский.

Социальное происхождение – сын священника.

Член ВКПБ - б/п

Образование – высшее.

Окончил Юрьевский Университет по специальности химик-минералог.

Состоял ли ранее в ВКПБ – нет.

Участвовал ли в оппозициях – нет.

Состоял ли в других партиях – нет.

Имеет ли партийные взыскания – нет.

Служил ли в войсках или учреждениях белых правительств (где, когда) – нет.

Был ли в плену (где, когда) – нет.

Находился ли на территории временной оккупации немцами в период ВОВ (где, когда) – не находился.

Был ли за границей (где, когда) – 1904 Германия, Австрия, Швейцария.

Знание иностранных языков (какие и степень знания) – немецкий, французский, английский – хорошо.

Имеет ли награды (какие) – два ордена Ленина, орден Трудового Красного Знамени.

Прочие сведения – нет.

Работа в прошлом.

1903-1935 – лаборант, доцент, профессор, Политехнический институт, г. Ленинград.

1931-1939 – профессор химико-технологического института.

1918-1947 – последовательно: геолог, петрограф, зав. сектором, заместитель директора, с 1944 по 1947, И.О. директора Петрографического института, а затем Института геологических наук АН СССР г. Ленинград-Москва.

1918-1923 – профессор 2-й Пед. институт, Ленинград.

1920-1931 – научный сотрудник бывшего геологического комитета, ныне Всесоюзный геологический институт, г. Ленинград.

1938-1941 – профессор Геолого-разведывательного института (заочн.), Москва.

1947-1952 – директор Минералогического музея АН СССР, Москва.

1946-н/вр – главный Председатель Совета по изучению природных сил АН СССР.

1946-н/вр – главное бюро отделения геолого-географических наук АН СССР.

1948-1952 – Директор Кольской базы АН СССР, с X, 1949 г. филиала.

1949-н/вр – академик-секретарь Отделения геолого-географических наук АН СССР.

1951-н/вр – главный редактор журнала «Известия АН СССР» серия геологическая, Москва.

АРАН. Ф. 411. Оп. 3. Д. № 171. Л. 1-3.

Личное дело академика Д.С. Белянкина № 1.

Приложение 10

Письмо Д.С. Белянкина в Президиум Академии Наук СССР от 3.08.1948

С возложением на меня обязанностей академика-секретаря ОГГН Академии, я начал весьма остро ощущать тяжесть некоторых моих совместительств; в особенности это касается должности директора Кольской научно-исследовательской базы АН СССР с весьма сложными исследовательскими её разветвлениями, требующими постоянного и неусыпного внимания к себе. Обращаясь поэтому к Президиуму с просьбой освободить меня от этой должности, естественно, я не могу не выразить пожелания о том, чтобы она была передана в наиболее достойные руки. В соответствии с тем, в качестве кандидатов в преемники мне я позволяю себе назвать:

- 1.) Академика Александра Алексеевича Полканова – известного знатока и первоклассного исследователя геологии Кольского полуострова и
- 2.) Член.-корреспондента Дмитрия Ивановича Щербакова – превосходного геохимика и минералога, специалиста в области химии и редкометаллического сырья, образующего основу производственных сил полуострова.

Академик

подпись

Д.С. Белянкин

Виза акад. Бардина: т. Акопян – прошу подготовить предложения

Внизу: акад. Топчиеву. 05.08.1949

Ниже запись (предположительно, Акопян):

Вопрос об освобождении академика Д.С. Белянкина от обязанностей директора Базы отпал на время.

15.10. подпись

С. Ак(опян)

АРАН. Ф. 411. Оп. 3. Д. № 171. Л. 120.

Личное дело академика Д.С. Белянкина № 1. Л. 1-3.

Характеристика академика Д.С. Белянкина

Академик Белянкин Д.С. с февраля 1948 г. является директором Кольского филиала. За это время КФ выполнил ряд важных работ, имеющих н-хзы. Академик Белянкин Д.С. три раза выезжал на Кольский полуостров, где под его непосредственным руководством в 1948-1949 г. были проведены две расшир. сессии Учёного Совета Ф. при участии учёных Л, М и других гор. Сессии б. посвящ. акт н. проб. и прох. при непосредственном участии руководящих организаций Кольского полуострова.

Академик Белянкин Д.С., находясь на постоянной работе в Москве, достаточно уделял времени и внимания работе Кольского филиала, и его кандидатура на должность Председателя Президиума Кольского филиала АН СССР, по мнению Совета ф., является весьма желательной.

Председатель Совета ф. АН СССР

академик

В.П. Никитин

11.XI.1949 г.

АРАН. Ф. 411. Оп. 3.Д. № 171. Л. 120-128.

Личное дело академика Д.С. Белянкина № 1.

РОЛЬ ГЕОЛОГОВ В ИССЛЕДОВАНИИ СНЕЖНЫХ ЛАВИН В ХИБИНАХ

Ржевский Б.Н.

Кировск

ROLE OF GEOLOGISTS IN STUDYING AVALANCHES IN THE Khibiny

Rzhevsky B.N.

Kirovsk

Grounding on archive data, the author reconstructs the role of geologists in upbringing the study of avalanches in the Khibiny in the 1930's-40's. The researchers were engaged in organizing the first avalanche-prevention group, putting the method of avalanche compulsory discharge into practice, first observations of the air wave activity, elaborating the geomorphologic method of detecting non-avalanche-rated zones, carrying out major scientific conferences in 1936 and 1939. Emphasized in the articles is a historical role Prof. P.N. Chirvinsky, who published important papers.

Акад. А.Е. Ферсман был образован в разных областях и обладал острой наблюдательностью. Неудивительно, что первое предупреждение об опасности снежных лавин в Хибинах последовало именно от него. В 1929 г. он написал: «Снега и лавины будут мешать движению поездов...» [11]. Действительно, железнодорожная ветка под г. Юкспор одной из первых стала подвергаться ударам лавин. Это вынудило трест «Апатит» в 1933 г. открыть в Кировске по договору с управлением железной дороги специальную снегозащитную станцию, которая в декабре того же года официально зарегистрировала первую лавину, сошедшую на рельсы [1].

Первое печатное свидетельство активности лавин принадлежит геологоразведчику Г.С. Пронченко. В его статье в сборнике «Большевики победили тундру», вышедшем в 1932 г., находим: «На склоне горы Кукисвумчорр часто происходили снежные обвалы. Бывали случаи, когда под лавиной погибали рабочие бурового отряда. Было грустно и тяжело расставаться с преданными и энергичными рабочими, которые навеки уходили с бурового станка» [4]. Буровая вышка располагалась в самом центре лавинного очага, из которого в марте 1928 г. сошла лавина, засыпавшая сани с первой рудой, подготовленной к отправке в Ленинград [13]. После лавины 1938 г. этот очаг получил название «Катастрофическая воронка».

В начале 1935 г. «Метеорологический вестник» опубликовал заметку известного хибинского геолога и горняка П.Ф. Семерова «Снежные обвалы в Кировске» [9] о крупных снежных обвалах, сошедших в 1930-33 гг. с Кукисвумчорра, Юкспора и Айкуайвенчорра. «В 1932 г. произошёл исключительный по своей силе снежный обвал на Айкуайвенчорре, когда сошедшая с крутого склона цирка снежная лавина шла по долине два километра, и кряжистые десятиметровые ели валились, как соломинки». Семеров сделал фотографию происшествия – один из первых снимков хибинских лавин. Ему же мы обязаны единствен-

ной фотографией первого противолавинного сооружения в Хибинах, построенного в 1934 г. для защиты жилых домов в Нагорном переулке.

Главный инженер рудника им. С.М. Кирова П.Н. Владимиров также отметил падение лавины: «В 1932 г. снежной лавиной был засыпан целый железнодорожный грузовой состав» [2]. Этот факт подтверждает докладная записка инженера-геолога Г.С. Пронченко и старшего геолога В.Н. Годовикова на имя начальника рудоуправления: «К юго-западу от 2-го цирка склон горы приобретает ступенчатый характер. Ежегодно (1933-35 гг.) на этом участке железной дороги происходили зимой падения лавин и аварии поездов от этих лавин».

В ноябре 1934 г. от лавин погибли 5 человек: четверо на апатитовом руднике в «Катастрофической воронке» и один – на дороге к ловчорритовому руднику. Если первое происшествие восприняли как результат капризов суровой заполярной природы, то к трагедии на ловчорритовом руднике, директором которого был Семеров, отнеслись серьезно [5]. Семеров создал специальный отряд, в задачу которого входил ежедневный осмотр склонов на руднике и по дороге к нему, оценка угрозы схода лавин и осуществление профилактических взрывов для проверки устойчивости снежного покрова. За 1934-35 гг. отряд зарегистрировал более 100 лавин, половину из которых составили искусственно вызванные.

Кроме практической работы Семеров сделал ряд важных наблюдений: обратил внимание на связь погодных условий с состоянием снежного покрова и сходом лавин, что позволило делать элементарные лавинные прогнозы; верно подметил, что наименьшая устойчивость снега приходится на период метелей, после которых создаются благоприятные условия для принудительного спуска лавин. Семеров также отметил важную роль изморози, которая «готовит постель для схода лавин», по ряду фактов установил, что в Хибинах некоторые лавины сопровождаются сильной воздушной волной. Наконец, он сделал важное для спасательных работ наблюдение: попавшие в лавину хорошо слышат друг друга, но те, кто их ищет наверху, не улавливают ни звука. Следовательно, при поисках нужно откапывать шурфы и слушать голоса погребённых, определяя направление поисков.

Борьба с лавинами на ловчорритовом руднике стала первым опытом практического применения средств и методов, которые впоследствии широко использовали отечественные службы. К сожалению, работа Семенова не вошла в сборник Снежно-метеорологической службы комбината «Апатит», опубликованный в 1938 г. [10].

Выдающийся учёный, геолог и геохимик проф. П.Н. Чирвинский начал работать в Хибинах в 1933 г., до этого побывав в лагерях УСЛОНа и Особом геологическом бюро («шарашке») в Мурманске. Уже после ареста вышла из печати его монография «Снег», в которой один из разделов посвящён лавинам. Пётр Николаевич сразу обратил внимание на обилие снега и явные следы лавинной деятельности в Хибинских горах. В начале 1934 г. он помещает в «Хибиногорском рабочем» статью «Снежные лавины и меры борьбы с ними», где пишет: «Снежные лавины образуются и в Хибинах, но на них не обращалось внимания, пока они происходили в местах, где нет человеческого жилья. Иное дело теперь, когда идёт освоение горных массивов, когда железнодорожный путь подходит вплотную к таким покрытым снегом горам, как Юкспор». Опасения Петра Николаевича были обоснованы: лавины уже приводили к разрушениям и стали причиной гибели геологов и горняков.

Уровень лавинной опасности руководство треста «Апатит» осознало после того, как 5 декабря 1935 г. в горах произошла трагедия, унесшая жизнь 88 человек [6]. Правительственную комиссию возглавил известный своей жестокостью чекист Ян Петерс. В качестве научных экспертов выступили приглашённые из Ленинградского горного института авторитетные геологи проф. Д.И. Мушкетов и проф. Н.И. Трушков. Они сделали заключение, что катастрофа была проявлением стихийных сил природы и, следовательно, предсказать её было невозможно. На одном из заседаний комиссии по снегоборьбе, состоявшемся вскоре после трагедии, Чирвинский заявил, что её можно и нужно было предупредить. Председатель комиссии, начальник геологоразведочного бюро Л.Б. Антонов, резко оборвал опального профессора: « Попрошу впредь высказываться только в том духе, что это было природное бедствие, какое невозможно предсказать». Видимо, Петерса удалось в этом убедить, поскольку на собрании партактива он только призвал трест «Апатит» заняться исследованием лавин и борьбой с ними собственными силами.

Первыми шагами стали обследование опасных мест и выселение из них жителей всех барачков (2650 человек), создание постоянно действующей комиссии и организация службы снегоборьбы. Приказ № 138 по рудоуправлению от 13 декабря 1935 г. гласил: «Ответственным руководителем по предупреждению и ликвидации снежных обвалов, а также специальных исследовательских работ назначить инженера-геолога т. Пронченко». Г.С. Пронченко практически ничего не успел сделать, потому что

вскоре погиб под лавиной. Об этом подробно говорится в документальном очерке [7]. Студенты-геологи, входившие в его группу в качестве наблюдателей строящейся метеостанции Юкспор (Г.А. Аншиц, Р.Г. Коскор, Г.А. Шустер), попали под ту же лавину, но самостоятельно выбрались и приняли участие в поисках начальника. За активное участие в спасательных работах они были премированы, а Шустера и Аншица предложили восстановить в правах гражданства.

После гибели Г.С. Пронченко группу снегоборьбы возглавил сосланный в Кировск геолог В.Н. Годовиков, но уже через месяц его заменил репрессированный коллега – С.В. Константов. В середине 1936 г. все метеостанции и группу снегоборьбы объединили в Снежно-метеорологическую службу, костяком которой стали приглашённые из Ленинграда полярники-метеорологи И.К. Зеленой, А.В. Молочников и В.П. Пузанов.

Для оперативной борьбы с лавинами на апатитовом руднике была создана служба дозора и предупреждения из 20 человек, которая круглосуточно следила за снежными склонами. В 1936-37 гг. её возглавлял геолог В.А. Аммосов, в 1937-38 гг. – П.К. Семёнов, после войны ставший начальником рудника. С помощью его наблюдений стали известны экстремальные лавины, сошедшие в зиму 1943-44 гг.

По инициативе Чирвинского 12-15 января 1936 г. в Кировске состоялась Заполярная конференция, посвящённая проблемам изучения снега и лавин и борьбы с ними. В ней приняли участие около 60 человек: железнодорожники, геологи, горняки, гидрометеорологи, строители. Основные доклады представили геологи. Чирвинский обстоятельно рассказал об уровне изученности снега, лавин и льда в горных породах. Семеров поделился опытом прогнозирования лавин, их сброса с помощью взрывов, проведения спасательных работ, охарактеризовал действие лавинных воздушных волн (эти меры принимались в СССР впервые). Годовиков предложил считать снег горной породой, обладающей способностью медленно течь и обрушаться, привёл сведения о первых лавинах, которые он наблюдал в Хибинах. В докладе Константова было высказано важное предложение – применить миномёт «для выноса снега из угрожающих цирков». По словам учёного, он разработал теоретический метод определения силы удара лавин и консультировал проектирование и строительство первых инженерных защитных сооружений. По-видимому, метод Константова оказался несовершенным, т. к. бутово-ряжевые лавинорезы были снесены первыми же лавинами. Владимиров привёл данные о взрывах на руднике (2-5 тыс. в год, максимальный заряд 3 т) и подтвердил только один случай схода при этом лавины. Чтобы избежать жертв и разрушений от лавин, он предложил прекращать все работы на лавиноопасный период. Аншиц подробно описал свои ощущения от пребывания в движущейся лавине 25 декабря 1935 г., из которых можно было понять, что характер движения довольно сложный: лавинная масса скользит, вращается, отдельные её части движутся не синхронно, остановившийся снег почти мгновенно схватывается, поэтому для освобождения его товарища, у которого над снегом оказалась только голова, потребовались огромные усилия.

Конференция констатировала отсутствие в стране организации, ведущей исследования лавин, и рекомендовала тресту «Апатит» решать эти проблемы собственными силами. Как сообщил в своём письме автору Зеленой, управляющий трестом В.И. Кондриков, познакомившись со стенографическим отчётом по конференции через два месяца после её окончания, вызвал к себе организаторов и отчитал их: пришлось, мол, потратить целую ночь, чтобы прочитать эту галиматью. Больше всего досталось бедному проф. Чирвинскому, которого Кондриков обругал, не стесняясь в выражениях.

Ферсман не принимал участия в работе конференции, но летом 1936 г. побывал в Швейцарии, где его хороший знакомый проф. П. Ниггли только что организовал снеголавинную станцию в Давосе. По возвращении из-за границы Александр Евгеньевич сделал большой доклад перед партхозактивом треста. Он привёз много фотографий и книг по лавинам, которые были оперативно переведены местными специалистами. В большой статье «О лавинах», опубликованной в «Кировском рабочем», Ферсман высоко оценил работу Снежно-метеорологической службы [8].

После второй трагедии в горах, которая произошла 16 февраля 1938 г. на апатитовом руднике, когда от удара воздушной волны погиб 21 горняк, снова пришлось созывать совещание, на этот раз на Кольской базе АН СССР. Вопрос об определении лавиноопасных зон должен был решаться геоморфологической партией, в которую входили геологи Семеров, Н.Л. Херувимова и З.С. Сементовская. В течение года была создана геоморфологическая карта лавиноопасных зон в районе г. Кировска. Она стала первой в СССР картой, где границы действия лавин были определены в результате летних обследований методом «немых свидетелей», т. е. по геоморфологическим и геоботаническим признакам.

Дискуссия о происхождении и характере действия воздушных волн показала, что необходимо привлечение солидных научных организаций и постановка специальных экспериментов. В Президиум Ака-

демии наук было направлено письмо с просьбой взять решение лавинной проблемы под свой контроль. Но Комиссия по вечной мерзлоте, возглавляемая акад. В.А. Обручевым, признавая лавинную тематику важной и интересной, отказалась возглавить соответствующие исследования, сославшись на отсутствие компетентных специалистов.

Было принято решение создать Всесоюзное совещание по лавинам. Оно состоялось 20-22 октября 1939 г. в Москве под председательством А.Е. Ферсмана. Делегацию из Хибин возглавил директор комбината «Апатит» И.Ф. Лозбень. С докладами выступили Ферсман, Обручев, Зеленой, Семеров, Херувимова, Сементовская и др. Совещание рекомендовало Академии наук создать постоянную комиссию по снегу и обратилось с просьбой к Ферсману руководить её работой [3]. Но из-за начавшихся финской, затем Отечественной войн этим планам не суждено было сбыться. В 1948 г. Чирвинский обобщил работы Семенова, Херувимовой и Сементовской в большую статью в журнале «Землеведение», сделав их доступными для учёных-гляциологов [12].

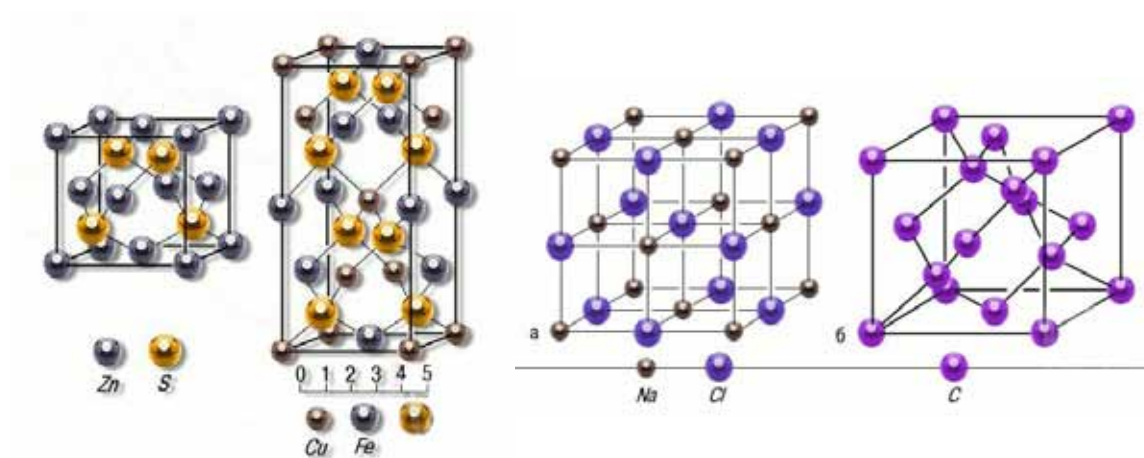
Таким образом, к бесспорным заслугам хибинских геологов на этапе становления отечественного лавиноведения можно отнести:

- организацию первого в стране оперативного противолавинного отряда (Семеров);
- внедрение метода принудительного сброса лавин (Семеров);
- первые наблюдения за действием воздушной волны (Семеров);
- разработку геоморфологического метода определения границ лавиноопасных зон (Херувимова, Сементовская, Семеров, Чирвинский);
- организацию и проведение крупных научных конференций в 1936 и 1939 гг. (Чирвинский, Ферсман).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов М.И. Снег и снежные обвалы М.: Изд-во АН СССР, 1958. 100 с.
2. Владимиров П.Н., Морев Н.С. Апатитовый рудник им. С.М. Кирова. Л., 1936. С. 123.
3. Зеленой И.К. О первых годах борьбы с лавинами в районе г. Кировска // Инженерная гляциология. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1973. С. 5-16.
4. Пронченко Г.С. В борьбе за овладение недрами Хибинских гор // Сб. Большевики победили тундру. Изд-во ленинградских писателей, 1932.
5. Ржевский Б.Н. Тайна ущелья Гакмана // Полярная правда. 14 марта 1994.
6. Ржевский Б.Н. Обстоятельства и причины лавинной катастрофы 1935 г. в Хибинах // Геология и полезные ископаемые Кольского п-ова. Тр. VII Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, 2-5 мая 2010 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2010. С. 211-215.
7. Ржевский Б.Н. Почему погиб Григорий Пронченко? // Тайна горы Айкуайвенчорр. Мурманск: ИПП «Север». С. 40-27.
8. Ржевский Б.Н. Публикация работы А.Е. Ферсмана «О лавинах и борьбе с ними» / Матер. гляциол. исслед. М.: 1988. № 65. С. 230-234.
9. Семеров П.Ф. Снежные обвалы в Кировске // Метеорологический вестник. 1935. № 3-4. С. 71.
10. Снег и снежные обвалы в Хибинах. Л.: Гидрометеиздат, 1938. 98 с.
11. Ферсман А.Е. Апатито-нефелиновая проблема Хибинских тундр. Научно химико-техническое изд. Л.: 1929. 95 с.
12. Чирвинский П.Н. Опыт определения лавиноопасных зон по наблюдениям в Хибинских тундрах // Землеведение. 1948. Т. 2 (42).
13. Эйхфельд И.Г. За камнем плодородия // Хибинские клады. Воспоминания ветеранов освоения Севера. Л.: Лениздат, 1972. С. 13-41.

Кристаллография, минералогия и геохимия



Crystallography, Mineralogy and Geochemistry



НОВЫЕ ПОСТУПЛЕНИЯ В КОЛЛЕКЦИЮ МУЗЕЯ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМ. И.В. БЕЛЬКОВА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА КНЦ РАН ЗА 2010 г.

Борисова В.В., Волошин А.В.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, borisova@geoksc.apatity.ru, vol@geoksc.apatity.ru

NEW CONTRIBUTIONS TO THE COLLECTIONS OF I.V. BEL'KOV'S MUSEUM OF GEOLOGY AND MINERALOGY OF THE GEOLOGICAL INSTITUTE KSC RAS IN 2010

Borisova V.V., Voloshin A.V.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, borisova@geoksc.apatity.ru, vol@geoksc.apatity.ru

In 2010 the collection of I.V. Bel'kov's Museum of Geology and Mineralogy collection enriched on 233 samples, which were mostly registered in the main and scientific-contributory funds of the museum. The samples were granted by amateur collectors, employees of the Geological Institute KSC RAS and other organizations. Deliveries of the main fund are represented by new mineral species of the Kola Peninsula, rare minerals, a petrographic collection and the mineral one of the Khibiny-Lovozero alkaline massif, Kovdor massif, Keivy and other.

В последние годы коллекция Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова ГИ КНЦ РАН пополняется быстрыми темпами, что свидетельствует о растущем интересе к музею и его развитию. В 2010 г. поступило 233 образца минералов и горных пород: 39 зарегистрированы в основном музейном фонде, 194 – в научно-вспомогательном. Из новых поступлений 35 наиболее представительных образцов, а также новые и редкие минералы экспонируются в разделах «Новые минералы», «Систематическая коллекция минералов» и «Минералы и руды месторождений».

В пополнении коллекции активное участие принимали сотрудники ГИ КНЦ РАН Ю.Л. Войтеховский, Т.В. Рудквист, А.А. Арзамасцев, В.Н. Яковенчук, В.В. Субботин, А.К. Шпаченко, Ю.П. Меньшиков, Л.С. Петровская, М.Н. Петровский, С.В. Мудрук, В.Ю. Калачёв, В.В. Котляров и В.Е. Рявкин. Большая часть образцов была передана после летних полевых работ 2010 г., другие – в дар, третьи – после изучения. Интереснейшие образцы поступили от И.С. Красоткина (КФ ПетрГУ), В.Ф. Егорова (ОГП «МГРЭ», г. Апатиты), коллекционеров-любителей А.С. Подлесного (г. Апатиты) и Н.М. Манаева (г. Ковдор). Коллекция музея также пополнилась за счёт старых коллекций Института, обнаруженных в хранилище при инвентаризации музейного фонда. Это образцы Хибинского и Ловозёрского массивов, редкометаллических пегматитов Вороньих тундр, амазонитовых пегматитов Кейв и Ковдорского массива, представляющие интерес своей яркой окраской, необычной формой и хорошей сохранностью. Диагностика образцов и их географическая привязка проводилась с участием А.В. Волошина и Ю.П. Меньшикова.

Все поступления в **основной фонд музея** можно объединить в следующие группы: 1) новые минеральные виды Кольского п-ова; 2) первые находки на Кольском п-ове; 3) коллекция минералов Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов; 4) коллекция минералов Ковдорского массива; 5) коллекция минералов Кейв; 6) коллекция минералов других массивов; 7) петрографическая коллекция.

Новые минеральные виды Кольского п-ова. 1 сентября 2010 г. Международной комиссией по новым минералам (МКННМ ММА) утверждён новый минерал Кольского п-ова – елисеевит. Вместе с ним на время написания статьи число впервые открытых на Кольском п-ове минералов составляет 258. Елисеевит – щелочной титаносиликат, обнаружен в Ловозёрском массиве сразу в двух местах: натролитизированной эгирин-эвдиалит-содалит-микроклиновой жиле на г. Аллуайв и уссингит-эгирин-микроклиновых жилах на г. Пункаруайв. В открытии минерала участвовал коллектив учёных ГИ КНЦ РАН: В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, С.В. Кривовичев, Я.А. Пахомовский, Е.А. Селиванова, Ю.А. Корчак, Ю.П. Меньшиков, а также сотрудница ИХТРЭМС КНЦ РАН С.В. Дрогобужская. Минерал назван в честь чл.-корр. АН СССР Елисеева Николая Александровича (1897-1966), профессора кафедры петрографии Ленинградского (Санкт-Петербургского) государственного университета.

Первые находки на Кольском п-ове. По окончании летних полевых работ на хр. Серповидном (Зап. Кейвы) С.В. Мудрук передал в музей уникальный образец со сталактитоподобным сфероидальным гётитом (31×23×14 см). Гётит чёрного-бурого цвета, гладкий с поверхности и кавернозно-слоистой текстуры с обильными охристыми образованиями с внутренней стороны. Подобные агрегаты гётита коллекционной ценности известны на Бакальском железорудном месторождении (Ю. Урал), в Казахстане, Марокко. На Кольском п-ове такое уникальное проявление установлено впервые.

В последние годы ГИ КНЦ РАН активно изучает золоторудных объектов Кольского п-ова и Сев. Карелии. Во время полевых работ прошлого года в среднем течении р. Варзуги на участке «Горелый бор» обнаружена новая точка с самородным золотом в кварце. После изучения образец был передан В.В. Субботиным в коллекцию музея.

Коллекция минералов Хибинского и Ловозёрского щелочных массивов. И.С. Красоткин относительно недавно стал сотрудничать с музеем, но ежегодно приносит в дар замечательные образцы минералов Кольского п-ова. За прошедший год он пополнил коллекцию Хибин красивейшим образцом с крупным тёмно-красным кристаллом виллиомита (Восточный рудник) (рис. 1), образцами с пирротинитом (Пирротинное ущелье), эвдиалитом (перевал Зап. Петрелиус) и апатитом чёрной окраски (Кировский рудник).



Рис. 1. Виллиомит. Хибин, Восточный рудник.



Рис. 2. Сферолиты эгрина. Хибинский массив, Восточный рудник.



Рис. 3. Штаффелит. Ковдорский массив, Железорудный карьер.

Интересный образец с катаплеитом (г. Айкуайвенчорр) поступил от Ю.П. Меньшикова. Минерал светло-коричневого цвета образует гнёзда из кристаллов пластинчатой формы, находится в ассоциации с альбитом, эгирином двух генераций и калиевым полевым шпатом.

Образцы с эгирином в форме сферолитов были переданы Ю.Л. Войтеховским (ущелье Голубых Озёр) и А.А. Арзамасцевым (Восточный рудник). Сферолиты эгрина из Восточного рудника необычно выглядят в срезе (рис. 2), находятся в ассоциации с виллиомитом и пектолитом.

Экспозицию минералов Хибин пополнили красочные образцы с бурбанкитом насыщенного жёлтого цвета в ассоциации с фиолетовым флюоритом и белым пектолитом г. Суолуайв (В.Ф. Егоров) и образец с идиоморфным кристаллом нефелина в форме шестигранной призмы из Кировского рудника (А.С. Подлесный). Коллекция титанитов Хибин пополнилась образцом с медово-жёлтым титанитом в виде «солнца» (г. Кукисвумчорр), коллекция натролитов – красивым образцом с полупрозрачным белым натролитом радиально-лучистой формы г. Эвслогчорр (оба из старых коллекций Института). Коллекцию Ловозёрского массива украсил образец с пластинчатыми кристаллами сиреневато-коричневого ломоносита из жилы Юбилейной (старая коллекция Института).

Коллекция минералов Ковдорского массива. Бывшим старшим геологом ГОКа «Ковдорслюда» Н.М. Манаевым музеем подарены оригинальные образцы из Флогопитового и Железорудного карьера: 1) сросток крупных идиоморфных кристаллов форстерита длиной до 7 см; 2) образец с тёмно-синим анатазом в ассоциации с доломитом, лабунцовитом и катаплеитом; 3) образец штаффелита (группа апатита) бирюзовой окраски (рис. 3); 4) агрегат бесцветных кристаллов ковдорскита.

Коллекция минералов Кейв. В результате ежегодных экспедиционных работ на Кейвах постоянно пополняется коллекция музея по этому району. В 2010 г. И.С. Красоткиным переданы образцы с радиально-лучистым серым кианитом р. Нусса, А.К. Шпаченко – образцы с фуксит-хлоритовыми агрегатами в кварцевой жиле р. Подманюк, В.В. Котляровым – идиоморфные кристаллы граната в форме ромбододекаэдров г. Макзабак.

Коллекция минералов других массивов. Представительная коллекция образцов с крупными волокнистыми антофиллит-асбестами Нотозёрского гипербазитового пояса (массивы Падос-тундра, г. Чапес-варака) передана в музей Т.В. Рунквист. Она существенно дополнила экспозицию уже имеющихся в музее образцов с антофиллит-асбестом, а также расширила их географию – ранее образцы г. Чапес-варака в музее не экспонировались.

Великолепные крупнозернистые пентландитовые руды с Мончеплутона и полированный образец брекчиевидной сульфидной медно-никелевой руды Печенгского месторождения, подаренные И.С. Красоткиным, украсили экспозицию руд и систематическую коллекцию минералов.

Образцами с перовскитом, переданными А.С. Подлесным, пополнилась коллекция руд Африкандского месторождения.

Петрографическая коллекция. После изучения от сотрудников Института Л.С. Петровской, В.Ю. Калачёва и М.Н. Петровского в музей поступил образец силекситов Печенгского р-на (массив Чагвеуайв). Силекситы относятся к достаточно редким для Кольского п-ова породам, и в музее до сих пор имелись образцы силекситов только Зап. Кейв. Эти же сотрудники передали в дар музею интересные по ассоциации крупнозернистые апатит-плагиоклаз-гранатовые образования в амфиболитах Оленегорского р-на (г. Керуайвенч).

Полированные образцы доломитов Имандра-Варзугской зоны и диопсид-антигоритовых жил в серпентинитах Печенги (В.Е. Рявкин) украсили петрографическую коллекцию музея.

В 2010 г. коллекция **научно-вспомогательного фонда** пополнилась 194 образцами минералов и пород.

1. Сотрудниками Института и коллекционерами минералов переданы 162 образца минералов и пород: 6 образцов с силлиманитом, хребет Вост. Макзабак, Зап. Кейвы (Ю.Л. Войтеховский); 17 образцов параморфоз кианита по андалузиту, западная часть Центр. Кейв (А.К. Шпаченко); 13 образцов и 5 концентратов антофиллит-асбеста Нотозёрского и Северо-Карельского гипербазитового пояса (Т.В. Рундквист); 5 образцов с серым кианитом, р. Нусса, Кейвы (И.С. Красоткин); 2 образца с сахаровидным апатитом и эвдиалитом Хибинского массива (И.С. Красоткин); 1 образец железистых кварцитов Оленегорского месторождения (И.С. Красоткин); 108 образцов пород Контозёрской вулканической структуры (В.Ю. Калачёв); 1 образец полимиктового конгломерата п-ова Рыбачий (В.Ю. Калачёв) и 4 образца с ярко-жёлтым бурбанкитом Хибинского массива (В.Ф. Егоров).

2. При инвентаризации фондовых хранилищ музея обнаружены 32 образца минералов и пород, которые были включены в научно-вспомогательный фонд. Это минералы, породы и руды Хибинского массива: натролит, астрофиллит, апатит, эвдиалит, эгирин и тингуаит; красивейшие и редкие минералы Ловозёрского массива: эвдиалит, ломоносовит, «звёздчатый» астрофиллит из луювритов, образцы из жилы «Юбилейной» с натролитом, ильмайокиком и полилитионитом, уссингит; минералы Ковдорского массива: флогопит, штаффелит и магнетит; породы Вороньих тундр (редкометалльные пегматиты с полихромным турмалином), циннвальдит из амазонитовых пегматитов Зап. Кейв и рудные филлиты Печенги.

ЦИРКОНЫ ИЗ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТЫХ ГНЕЙСОВ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ (СГ-3) КАК ПОКАЗАТЕЛИ ИСТОЧНИКОВ СНОСА ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА

Ветрин В.Р.¹, Чупин В.П.^{2,3}, Яковлев Ю.Н.¹

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, vetrin@geoksc.apatity.ru

² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, chupin@igm.nsc.ru

³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск

ZIRCONS FROM HIGH-ALUMINA GNEISSES OF THE KOLA SUPERDEEP BOREHOLE (SD-3) AS AN INDICATOR OF THE TERRIGENOUS MATERIAL REMOVAL

Vetrin V.R.¹, Chupin V.P.^{2,3}, Yakovlev Yu.N.¹

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, vetrin@geoksc.apatity.ru

² Institute of Geology and Mineralogy SO RAS, Novosibirsk, chupin@igm.nsc.ru

³ Novosibirsk State University, Novosibirsk

The analysis of zircons from metaterrogenous rocks of the I, III and IX SD-3 sequences provided definition of the detrite, anatektite, metamorphogenous and contact-metasomatic genetic types. Among the detrite zircons there are several age groups. The most homogenous are zircons from the IX sequence gneisses. Their age and composition relate with those of the zircons from SD-3 basement tonalite gneisses and similar rocks of the bore-

hole surroundings. The age of the detrite zircons, their grains being slightly rounded, testifies to country gneisses protoliths having formed in result of the material washing out and resedimenting from the local sources on a minor resedimentation distance. The expansion of the removal areas, which provided the terrigenous material to the sedimentation basins, occurred with formation of alumina gneisses of the III and, in particular, the I section sequences. Detrite zircons of the I sequence obtain well-rounded crystals and the wide age span of 2.79 to > 3.1 Ga. Compositionally, they are close to zircons of the Neoarchaeon tonalite gneisses of SD-3, the borehole surroundings and Kola series gneisses. They differ from zircons of the ancient-most granitoids of the northern part of the Baltic Shield with a higher content of common Pb.

Кольская сверхглубокая скважина (СГ-3) пробурена в северной части палеопротерозойской Печенгской структуры, которая является частью рифтогенного пояса Полмак–Пасвик–Печенга–Имандра-Варзуга–Усть-Поной. С поверхности до глубины 6842 м скважиной вскрыт палеопротерозойский осадочно-вулканогенный комплекс, и далее до забоя на глубине 12262 м – неоархейские породы фундамента. В чередовании архейских пород выделяется 5 ритмов [1], нижние элементы которых (2-я, 4-я, 6-я, 8-я, 10-я толщ) представлены метавулканитами дацит-плагиоориодацитового состава (тоналитовыми гнейсами), занимающими ~ 45 % разреза. Верхние части ритмов (1-я, 3-я, 5-я, 7-я, 9-я толщ) сложены гнейсами с высокоглинозёмистыми минералами (ВГМ), составляющими ~ 20 % объёма пород. Около 30 % разреза образуют амфиболиты, преобладающая часть которых имеет палеопротерозойский возраст, железистые кварциты и ~ 5% – жильные гранитоиды.

Для решения вопроса об источниках терригенного материала при образовании гнейсов с ВГМ в них определены главные и второстепенные элементы, изучены морфологические особенности и возраст кристаллов циркона. Показано, что источниками терригенного материала для высокоглинозёмистых гнейсов были метаэффузивы нижних частей разреза СГ-3 и окружения скважины, а также гнейсы расположенной к северу от скважины кольской серии и породы основного состава. От 9-й толщ, залегающей в нижней части разреза, к 1-й толще, завершающей разрез архейского комплекса скважины, происходило расширение ареала области сноса и увеличение числа источников терригенного материала.

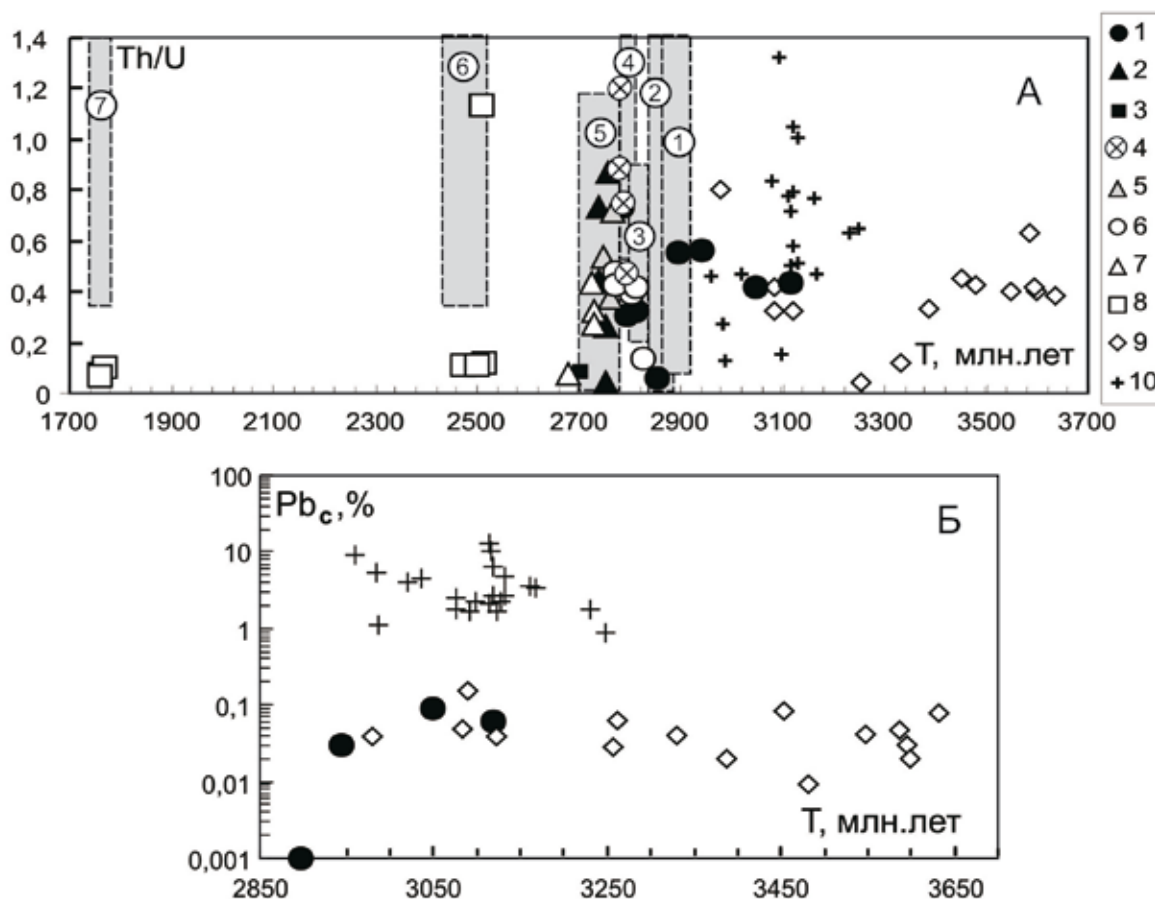
Химический и редкоземельный состав гнейсов определён в Норвежской геологической службе, г. Трондхейм, концентрации редкоземельных элементов в 1-й и 3-й толщах – на сканирующем спектрометре MONOSPEC 1000 в Институте литосферы окраинных и внутренних морей РАН, г. Москва. Из высокоглинозёмистых гнейсов 1-й, 3-й и 9-й толщ в лаборатории сепарации вещества ГИ КНЦ РАН выделены монофракции циркона (Л.И. Коваль), для которых выполнен U-Pb изотопный анализ на ионном микрозонде SHRIMP-II (аналитик С.Л. Пресняков) в ЦИИ ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург по методике [2].

Гнейсы с ВГМ всех толщ скважины характеризуются значительными вариациями содержаний SiO_2 (52,2-72,2 мас. %), связанных отрицательными корреляционными связями с другими главными компонентами, концентрации которых также подвержены существенным колебаниям (мас.%): Al_2O_3 – 12,65- 20,24; FeO – 2,96- 10,23; MgO – 1,13- 9,41; CaO – 0,98- 3,36; Na_2O – 2,25- 4,9; K_2O – 1,42- 5,16. На петрохимических диаграммах [3, 4] составы протолитов реконструируются главным образом как алевролиты, граувакки, при меньшем участии полимиктовых песчаников, алевропелитовых и пелитовых аргиллитов, и частично перекрываются с составами тоналитовых гнейсов разреза СГ-3 и парагнейсов кольской серии. По сравнению со стандартными типами магматических пород различной кремнекислотности, гнейсы с ВГМ имеют повышенную глинозёмистость и содержат больше фемических минералов и альсилита. Это, вероятно, вызвано примесью глинистого компонента и обломочного материала основного состава в протолите гнейсов, что подтверждается отчётливо проявленной положительной корреляционной зависимостью между Al_2O_3 и K_2O , а также положительными связями между относительно инертными в условиях выветривания Al_2O_3 и TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO .

Гнейсы 1-й и 3-й толщ имеют близкие содержания большинства редких и редкоземельных элементов. На спайдерограмме нормированных к примитивной мантии концентраций редких элементов в гнейсах отчётливо проявлены минимумы по Ba, Nb, P, Ti, характерные для архейских граувакк и постархейских (РААС) глинистых сланцев, при близких концентрациях большинства редких элементов с породами архейской верхней коры [5]. От постархейских глинистых сланцев (РААС), формировавшихся за счёт вещества зрелой континентальной коры, гнейсы отличаются пониженными концентрациями P3Э, K, Th, Ba, Zr, Nb, P и повышенными – Sr, Ni, что могло быть обусловлено как различием составов источников сноса, так и геодинамических условий формирования осадков. Гнейсы с ВГМ имеют умеренно фракционированные спектры P3Э с отношением $(\text{La/Yb})_n = 11.3$ и 10.3 и отсутствующей или слабо проявленной отрицательной

Eu-аномалией (Eu/Eu^* , среднее 1.0 и 0.83 соответственно). По содержанию и соотношениям РЗЭ гнейсы близки позднеархейским грауваккам с $\text{La}/\text{Yb}=12,5$ и $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0,88$ и породам архейской верхней коры. Содержание мафического материала в высокоглинозёмистых гнейсах СГ-3 определялось по геохимическим данным с использованием модели двухкомпонентного смешения. Наиболее вероятными исходными составляющими (конечными членами модели) являются архейские породы основного состава из окружения СГ-3, представленные в настоящее время амфиболитами (высокое Ti/Zr -, низкое La/Yb -отношение), а также тоналитовые гнейсы и парагнейсы кольской серии (низкое Ti/Zr -, высокое La/Yb -отношение). Расположение фигуративных точек гнейсов с ВГМ на кривой смешения определяет количество фемического материала в составе гнейсов в пределах 20-50 %.

При исследовании цирконов выделены четыре генетических типа кристаллов: детритовые, анатектические, метаморфогенные и контактово-метасоматические, среди которых резко преобладают цирконы первых двух типов. Для сопоставления с цирконами из пород-производных главных этапов магматизма и метаморфизма северной части Балтийского щита фигуративные точки изученных цирконов нанесены на диаграмму в координатах «возраст (Т), млн. лет – Th/U » (рис. 1 а). Из этой диаграммы, построенной с учётом только конкордантных значений возрастов исследованных цирконов, следует, что преобладающая часть цирконов анатектического генезиса расположена в поле амфиболитовой фации метаморфизма и мигматизации с интервалом возрастов 2.7-2.77 млрд. лет. Среди детритовых цирконов выделены несколько возрастных групп. К наиболее однородным, сопоставимым по возрасту и составу с цирконами из тоналитовых гнейсов основания разреза СГ-3 и аналогичных пород окружения скважины, относятся цирконы



Диаграммы в координатах Т, млн. лет – Th/U (А) и Т, млн. лет – Pb_c (Б). Цирконы разных генетических типов: 1-3-цирконы из гнейсов 1-й толщи: 1 – детритовые, 2 – анатектические, 3 – метаморфогенные. 4, 5 – цирконы из гнейсов 3-й толщи: 4 – детритовые, 5 – анатектические. 6-8 – цирконы из гнейсов 9-й толщи: 6 – детритовые, 7 – анатектические, 8 – контактово-метасоматические, 9 – цирконы из ортогнейсов кольской серии [7], 10 – цирконы древнейших гранитоидов северной части Балтийского щита [6]. Цифры в кружках – значения возраста и Th/U отношения в цирконах из: 1 – гнейсов кольской серии [7, 8], 2 – метаморфических пород гранулитовой фации [9, 10], 3 – тоналитовых гнейсов СГ-3 и окружения скважины [11, 12], 4 – гранодиоритов в гнейсах кольской серии [12], 5 – пород амфиболитовой фации и мигматитов из разреза СГ-3 и окружения скважины [11, 13], 6 – палеопротерозойских расслоенных интрузий [10, 14], протерозойских порфиридных гранитов [15].

из гнейсов 9-й толщи. Данные по возрасту этих цирконов, часто находящихся в виде остроугольных зёрен во внутренних частях кристаллов анатектического типа, свидетельствуют о формировании протолитов вмещающих гнейсов за счёт размыва и переотложения материала из местных источников и небольшой дистанции переноса материала. Часть рассматриваемых цирконов изменена процессами неоархейского метаморфизма, определивших уменьшение возраста цирконов и снижение Th/U отношения. Гнейсы 9-й толщи также испытали процессы палео- и неопротерозойского метасоматоза, связанных с внедрением пород основного и кислого составов, обусловивших метасоматическое образование цирконов с возрастными 2.47-2.51 и 1.77 млрд. лет. Увеличение ареала областей сноса, поставивших терригенный материал в бассейны осадконакопления, происходило при образовании глинозёмистых гнейсов 3-й и особенно 1-й толщ разреза. Детритовые цирконы 1-й толщи характеризуются хорошей округлённостью кристаллов и широким спектром возрастных данных – от 2.79 до > 3.1 млрд. лет, на диаграмме располагаются в полях составов цирконов из разнообразных пород: неоархейских тоналитовых гнейсов СГ-3 и окружения скважины, древнейших гранитоидов северной части Балтийского щита и гнейсов кольской серии. По величине отношения Th/U наиболее древние детритовые цирконы находятся в пределах поля магматических цирконов из гранитоидов [6] и ксеногенных цирконов из гнейсов кольской серии. В то же время идентичность составов цирконов из гнейсов 1-й толщи СГ-3 и кольских гнейсов хорошо устанавливается по содержанию в них обыкновенного свинца, концентрация которого в рассматриваемых цирконах на 1-2 порядка ниже, чем в цирконах из древнейших гранитоидов (рис. 1б). Это позволяет полагать, что источниками сноса фельзитического терригенного материала для гнейсов 1-й толщи были главным образом неоархейские тоналитовые гнейсы расположенных ниже частей разреза скважины и её окружения, и в меньшей степени – гнейсы кольской серии. Таким образом, от 9-й толщи, залегающей в нижней части разреза, к 1-й толще, завершающей разрез архейского комплекса скважины происходило расширение ареала областей сноса и увеличение числа источников терригенного материала.

Исследования проводились при поддержке РФФИ, гранты 06-05-64834 и 10-05-00082.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследования. Москва: МФ «Технонефтегаз», 1998. 260 с.
2. Williams I.S. U-Th-Pb geochronology by ion-microprobe // *Rev. Econ. Geol.* 1998. V. 7. P. 1-35.
3. Предовский А.А. Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1970. 115 с.
4. Неелов А.Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. Л.: Наука, 1980. 100 с.
5. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, её состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384с.
6. Kröner A., Compston W. Archaean tonalitic gneiss of Finnish Lapland revisited: zircon ion-microprobe ages // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. V. 104. P. 348-352.
7. Мыскова Т.А., Бережная Н.Г., Глебовицкий В.А. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 402. № 1. С. 82-86.
8. Лобач-Жученко С.Б., Щербак Н.П., Пономаренко А.Н. и др. // Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов Восточно-Европейской платформы. Киев: Изд-во УкрГГРИ, 2010. С. 128-131.
9. Авакян К.Х. Геология и петрология Центрально-Кольской гранулит-гнейсовой области архей. М.: Наука, 1992. 168 с.
10. Balashov Y.A., Mitrofanov F.P., Balagansky V.V. // *New geochronological data on Archaean rocks of the Kola Peninsula. Apatity.* 1992. P. 13-34.
11. Чупин В.П., Ветрин В.Р., Сергеев С.А. и др. // Изотопные системы и время геологических процессов. Матер. IV Рос. конф. по изотопной геохронологии. Т. II. С.-Пб: ИП Каталкина, 2009. С. 266-268.
12. Levchenkov O.A., Levsky L.K., Nordgulen Ø. et al. // *Nor. Geol. Unders. Special. Publ.* 1995. V. 7. P. 29-47.
13. Баянова Т.Б., Яковлев Ю.Н., Губерман Д.М. и др. // Вестник МГТУ. 2007. Т. 10. № 1. С. 104-115.
14. Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб: Наука, 2004. 174 с.
15. Ветрин В.Р., Родионов Н.В. // *Геохимия.* 2008. № 11. С. 1158-1175.

ДУАЛЬНЫЕ ПОЛИЭДРЫ И КОМБИНАЦИИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ФОРМ

Войтеховский Ю.Л.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru

DUAL POLYHEDRA AND COMBINATIONS OF PRIME CRYSTALLOGRAPHIC FORMS

Voytekhovsky Yu.L.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, woyt@geoksc.apatity.ru

The article delineates the variety of convex 4- ... 12 polyhedra from the angle of their autoduality. It is shown that the range from the primitive (containing one polyhedron) to the endless (e.g., the whole variety of convex polyhedra) comprises a set of autodual varieties with a similar structure, i.e. they are composed of autodual polyhedra and couples of dual ones. The simplest examples have been considered. The variety of polyhedral (closed) prime forms in some crystallographic symmetry classes have been analyzed from this point of view. It is shown that some classes may be related to the autodual ones, while others require a strict definition of some combinations of prime forms for that.

В работах [3, 4] подробно изложен алгоритм акад. Е.С. Фёдорова генерирования полного комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров из тетраэдра и приведены результаты его компьютерного использования, составляющие на сегодня мировой рекорд в части характеристики полученных форм точечными группами симметрии, а не порядками групп автоморфизмов, как это принято в теории графов. Тем самым результаты приспособлены для применения в области кристаллографии и минералогии и фактически составляют комбинаторно-геометрическое основание классической кристалломорфологии. В работах [1, 2] показано применение авторских подходов к перечислению полных комбинаторно-геометрических многообразий некоторых простых форм, а также комбинации куба и октаэдра, что важно, в частности, для описания природных кристаллов алмаза. Сводные таблицы, характеризующие многообразия выпуклых полиэдров по комбинаторным типам и, в особенности, по точечным группам симметрии, позволяют сформулировать множество сугубо математических и прикладных – кристалломорфологических – вопросов (табл. 1). Один из них – о дуальных полиэдрах, их многообразиях и комбинациях простых форм – рассматривается в этой статье.

Таблица 1. Числа комбинаторно различных выпуклых полиэдров с F гранями и V вершинами.

↓F, V→	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4	1												
5		1	1										
6		1	2	2	2								
7			2	8	11	8	5						
8			2	11	42	74	76	38	14				
9				8	74	296	633	768	558	219	50		
10				5	76	633	2635	6134	8822	7916	4442	1404	233
11					38	768	6134	25626	64439	104213	112082	79773	36528
12					14	558	8822	64439	268394	709302	1263032	1556952	1338853

Примечание. Красным показаны классы полиэдров, изученные Е.С. Фёдоровым [5] в ходе апробации оригинального алгоритма, оптимизированного и использованного в [3, 4].

Продолжение табл. 1.

↓F, V→	16	17	18	19	20	22	24	26	28
10	233								
11	36528	9714	1249						
12	1338853	789749	306470	70454	7595				
13						49566			
14							339722		
15								2406841	
16									17490241

В табл. 1 показаны числа комбинаторно различных выпуклых полиэдров с F гранями и V вершинами. Поразительно, как быстро нарастает многообразие с ростом числа вершин. Легко видеть, что таблица

симметрична относительно главной диагонали, т.е. числа полиэдров в классах (F, V) и (V, F) равны в силу дуального перехода, понятного из рис. 1 на примере тетраэдра: если на гранях полиэдра взять по точке и соединить отрезками те и только те из них, которые лежат на смежных гранях, то получится полиэдр, дуальный исходному. Для тетраэдра дуальным является также тетраэдр (тетраэдр переходит в себя), что выделяет его – и без того замечательного (симплекс, одно из платоновых тел, высокая симметрия $-43m$) – в особый род полиэдров. Обобщая, назовём **автодуальным полиэдром**, для которого дуальный имеет тот же комбинаторный тип. На рис. 1 показаны дуальные преобразования для других платоновых тел: куб и октаэдр ($m-3m$) переходят друг в друга, додекаэдр и икосаэдр ($-5-3m$) – друг в друга. Но ведь при этом всё многообразие платоновых тел переходит в себя! На это основании назовём **автодуальным многообразием полиэдров**, в целом переходящее в себя при дуальном преобразовании каждого из полиэдров. В принципе, все автодуальные многообразия устроены одинаково – из автодуальных индивидов и пар взаимно дуальных полиэдров. Есть ли другие, естественным образом определённые автодуальные многообразия полиэдров? Одним из таковых является полное многообразие выпуклых полиэдров – просто потому, что в нём каждый полиэдр переходит в некоторый полиэдр этого же многообразия. Очевидно, бесконечное множество автодуальных многообразий образуют классы полиэдров с $F = V = 4, 5, 6 \dots$ (табл. 2).

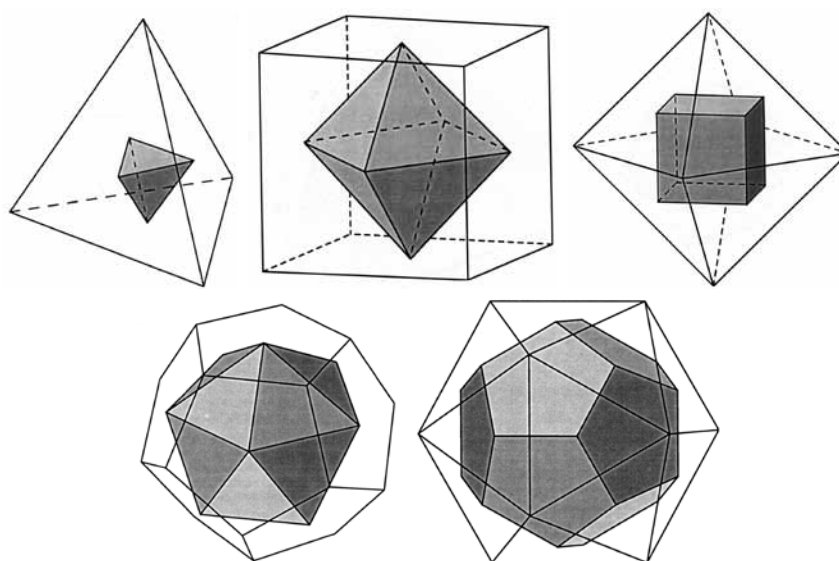


Рис. 1. Дуальные переходы платоновых тел.

Понятно, что класс $(F, V) = (4, 4)$ образован тетраэдром (рис. 1). Но каким полиэдром образован класс $(5, 5)$? Из работы [3] легко извлекаем, что это – тетрагональная пирамида (в геометрическом смысле, т.к. кристаллографическая пирамида мыслится без основания и, по сути, полиэдром не является). Легко понять, что всякая пирамида автодуальна. На этом основании для удобства назовём **пирамидальными многообразиями полиэдров $F = V$** . Но только ли пирамиды автодуальны в автодуальных многообразиях $F = V$? Отнюдь нет. Так, автодуальный класс $(6, 6)$ состоит из двух полиэдров (табл. 2). Но один из них – пирамида. Следовательно, и второй полиэдр непременно автодуален (рис. 2).

Таблица 2. Автодуальные многообразия полиэдров с $F = V$ (показаны красным) образуют диагональ таблицы.

$\downarrow F, V \rightarrow$	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4	1												
5		1	1										
6		1	2	2	2								
7			2	8	11	8	5						
8			2	11	42	74	76	38	14				
9				8	74	296	633	768	558	219	50		
10				5	76	633	2635	6134	8822	7916	4442	1404	233
11					38	768	6134	25626	64439	104213	112082	79773	36528
12					14	558	8822	64439	268394	709302	1263032	1556952	1338853

Аналогично проанализируем автодуальное многообразие $(7, 7)$ из восьми полиэдров (табл. 2, рис. 3). Полиэдр № 8 – гексагональная пирамида. Есть ли среди №№ 1-7 автодуальные полиэдры? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим их точечные группы симметрии [3]: 1 (№№ 1, 6), 2 (№ 2), m (№№ 3, 7), $3m$ (№№ 4, 5), $6mm$ (№ 8). (Они характеризуют полиэдры, расправленные в 3D, а не их проекции Шле-

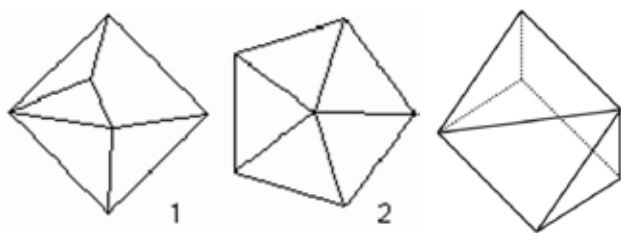


Рис. 2. Автодуальное многообразие (6, 6) в проекции Шлегеля на одну из граней полиэдра [3]. № 2 – пентагональная пирамида, № 1 – по необходимости автодуальный 6-эдр. Справа – он же в «расправленном» виде.

геля на рис. 3.) Легко видеть, что уникальными являются полиэдры № 2 (т.г.к.с. 2) и № 8 (т.г.к.с. 6mm). В пределах автодуального многообразия (7, 7) им нет дуальной пары. Поэтому они автодуальны. Если № 8 – легко узнаваемая в проекции Шлегеля пирамида, то автодуальность полиэдра № 2 не очевидна. Анализ точечных групп комбинаторной симметрии сыграл в его распознавании решающую роль. Эффективность этого приёма мы используем в дальнейшем. Есть ли автодуальные полиэдры среди №№ 1, 3-7?

Для исследования этого вопроса эффективным шагом является анализ граничных (г.с.) и вершинных символов (в.с.) полиэдров, показывающих, соответственно, последовательности n -угольных граней и n -валентных вершин. При дуальном переходе граничный символ исходного полиэдра переходит в вершинный символ дуального, и наоборот. У автодуального полиэдра оба символа должны совпадать – необходимое, но недостаточное условие. Приведём граничные и вершинные символы для полиэдров №№ 1, 3-7. Т.г.к.с. 1: № 1 – г.с. 43, в.с. 43; № 6 – г.с. 511, в.с. 511. Т.г.к.с. m: № 3 – г.с. 43, в.с. 511; № 7 – г.с. 511, в.с. 43. Т.г.к.с. 3m: № 4 – г.с. 43, в.с. 43; № 5 – г.с. 43, в.с. 43. Понятно, что №№ 1 и 6 – автодуальные полиэдры, №№ 3 и 7 – пара дуальных полиэдров. Предоставляем читателю самостоятельно решить вопрос об автодуальности или дуальности пары полиэдров №№ 4 и 5. Известные критерии вопрос не решают. Вероятно, нужно попросту расправить их проекции Шлегеля (рис. 3) в 3D и построить для каждого дуальный полиэдр, закончив анализ их визуальным сравнением.

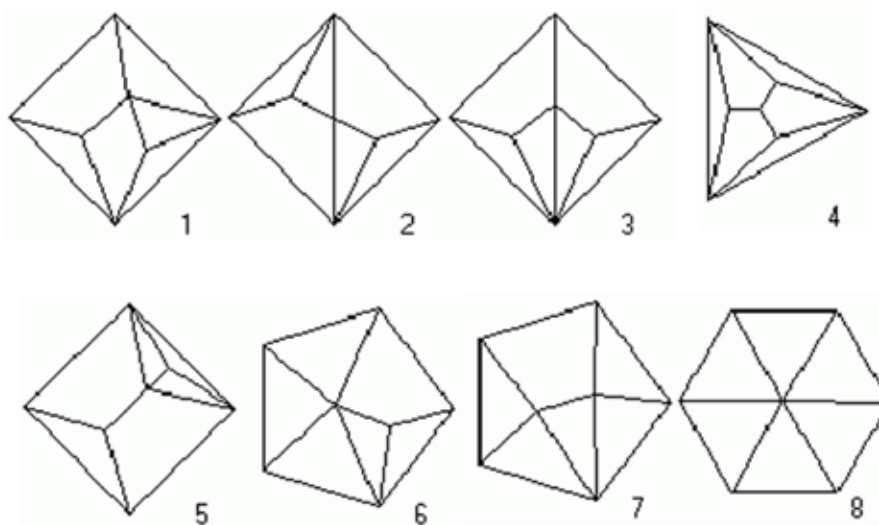


Рис. 3. Автодуальное многообразие (7, 7) в проекции Шлегеля на одну из граней полиэдра [3].

Подведём итог сказанному о дуальных и автодуальных выпуклых полиэдрах и их многообразиях. В диапазоне от примитивного (содержащего 1 полиэдр, например, симплекс или класс (5, 5), табл. 2) до бесконечного (полное многообразие выпуклых полиэдров) существует бесконечно много автодуальных многообразий (например, платоновы тела, классы $F = V > 5$), в принципе, устроенных одинаково – из автодуальных полиэдров (их бесконечно много, например, все пирамиды) и дуальных пар. Число дуальных (но не автодуальных) многообразий также бесконечно (например, все классы (F, V) и (V, F) при $F \neq V$). При анализе дуальных полиэдров важнейшую роль играют точечные группы комбинаторной симметрии (у дуальных полиэдров они совпадают), а также граничные и вершинные символы (у дуальных полиэдров граничный символ одного совпадает с вершинным – другого, у автодуального полиэдра они совпадают).

Рассмотрим многообразия полиэдрических простых форм в 32 кристаллографических классах с точки зрения их автодуальности. Вопрос стоит следующим образом: все ли дуальные формы реализуются в кристаллографических классах? По-видимому, он никогда ранее не обсуждался, хотя представляет интерес. Действительно, каждый из трёх тетраэдров автодуален, куб и октаэдр – дуальные формы – широко



Рис. 4. Кубические, октаэдрические и кубооктаэдрические кристаллы флюорита [http://geo.web.ru/druza/L-Dalneger_M.htm, http://geo.web.ru/druza/m-flu_33-pg138.htm].

проявлены на кристаллах и часто сменяют друг друга в процессе роста (рис. 4). В низшей категории, в ромбической сингонии, есть лишь две полиэдрические формы: тетраэдр (класс 222) и бипирамида (mmm).

Таблица 3. Простые формы низших сингоний.

Название простой формы	Триклинная		Моноклинная			Ромбическая		
	Класс							
	1	$\bar{1}$	2	m	$2/m$	222	$mm2$	mmm
Моноэдр (1)	+		+	+			+	
Пинакоид (2)		+	+	+	++	+	+	+
Диэдр (2)			+	+			+	
Пирамида ромбическая (4)							+	
Призма ромбическая (4)					+	+	+	+
Тетраэдр ромбический (4)						+		
Бипирамида ромбическая (8)								+

Примечание. Число, стоящее рядом с названием простой формы, указывает количество ее граней, знак плюс – наличие той или иной формы в данном классе, два плюса – наличие двух различных по симметрии граней простых форм.

Но тетраэдр автодуален, поэтому класс 222 может считаться автодуальным. По той же причине автодуален класс -4 тетрагональной сингонии, из полиэдрических простых форм содержащий лишь тетрагональный тетраэдр. Класс mmm преподносит первый сюрприз: бипирамида дуальна геометрической призме, которая эквивалентна комбинации кристаллографической призмы и пинакоида, присутствующих в классе. То есть, класс mmm может считаться автодуальным, если комбинацию призмы и пинакоида включить в список форм явно! То же можно сказать про классы 4/m (тетрагональная бипирамида + тетрагональная призма + пинакоид) и 4/m $\bar{m}$ (дитетрагональная бипирамида + дитетрагональная призма + тетрагональная бипирамида + тетрагональная призма + пинакоид) тетрагональной сингонии, а также классы -6 (тригональная бипирамида + тригональная призма + пинакоид), 6/m (гексагональная бипирамида + гексагональная призма + пинакоид), 6m2 (гексагональная бипирамида + гексагональная призма + дитригональная бипирамида



Рис. 5. Комбинация ромбической бипирамиды, ромбической призмы и пинакоида на кристаллах топаза [http://geo.web.ru/druza/m-topaz-F.htm].

+ дитригональная призма + тригональная бипирамида + тригональная призма + пинакоид) и $6/mmm$ (дигексагональная бипирамида + дигексагональная призма + гексагональная бипирамида + гексагональная призма + пинакоид) гексагональной сингонии. В качестве иллюстрации сосуществующих бипирамид и дуальных им комбинаций призм и пинакоидов покажем замечательные формы кристаллов топаза (рис. 5).

Таблица 4. Простые формы кубической сингонии.

Название простой формы	Класс				
	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
Тетраэдр (4)	+			+	
Гексаэдр (6)	+	+	+	+	+
Октаэдр (8)		+	+		+
Ромбододекаэдр (12)	+	+	+	+	+
Пентагондодокаэдр (12)	+	+			
Тригонритетраэдр (12)	+			+	
Тетрагонритетраэдр (12)	+			+	
Пентагонритетраэдр (12)					
Гексатетраэдр (24)				+	
Тригонтриоктаэдр (24)		+	+		+
Тетрагонтриоктаэдр (24)		+	+		+
Пентагонтриоктаэдр (24)			+		
Тетрагексаэдр (24)			+	+	+
Дидодекаэдр (24)		+			
Гексоктаэдр (48)					+

Простые формы кубической сингонии предоставляют для анализа ещё более богатые факты. Очевидно, кубический тетраэдр автодуален, а куб и октаэдр образуют дуальную пару. Но в этой очевидности кроется загадка. В классах 23 и $-43m$ куб есть, но октаэдра нет (табл. 4)! Значит, эти дуальные формы в указанных классах не реализуются? Выход видится в том, что октаэдр получается комбинацией двух тетраэдров, присутствующих в этих классах. В качестве более сложных ситуаций рассмотрим классы 432 и $m-3m$ (показаны красным), изобилующие формами с большим числом граней. Их дуальные переходы показаны на рис 6-11. Как видно, все дуальные формы суть комбинации куба, октаэдра, ромбододекаэдра и (в одном случае) пентагонтриоктаэдра. То есть, эти классы можно считать автодуальными, если явно определить в них указанные комбинации. Классы симметрии 23 , $m3$ и $m-3m$ пока не исследованы.

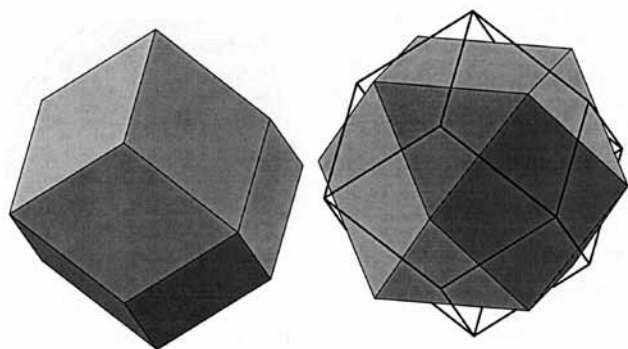


Рис. 6. Ромбододекаэдр дуален комбинации куба и октаэдра (архимедову кубооктаэдру).

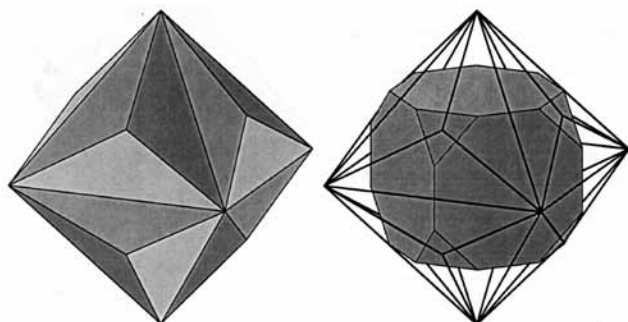


Рис. 7. Тригонтриоктаэдр дуален кубу, усечённому гранями октаэдра.

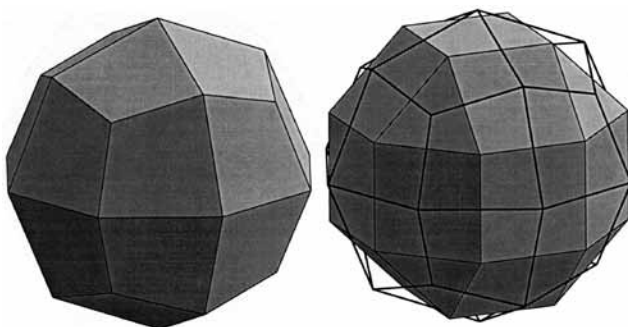


Рис. 8. Тетрагонтриоктаэдр дуален комбинации куба, октаэдра и ромбододекаэдра.

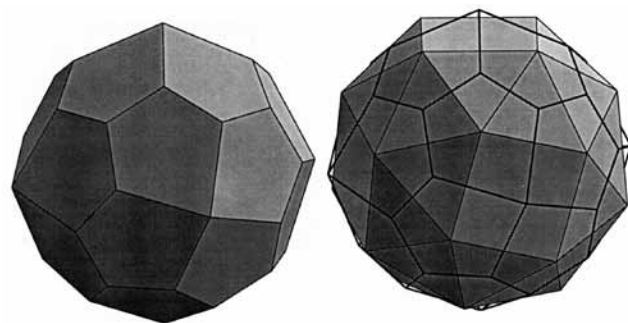


Рис. 9. Пентагонтриоктаэдр дуален комбинации куба, октаэдра и (!) пентагонтриоктаэдра.

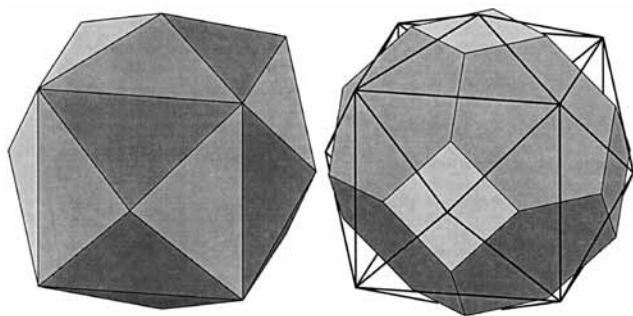


Рис. 10. Тетрагексаэдр дуален октаэдру, усечённому гранями куба.

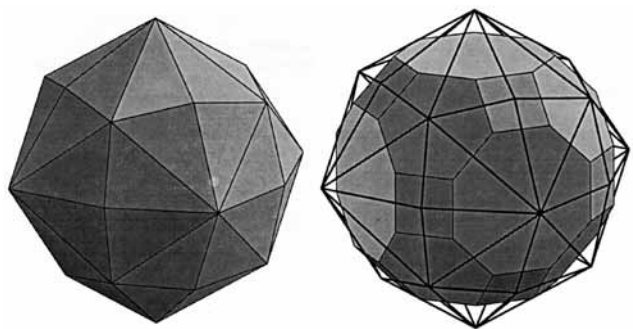


Рис. 11. Гексоктаэдр дуален комбинации куба, октаэдра и ромбододекаэдра.

Выводы:

- процедура дуального преобразования выявляет новые связи между полиэдрическими (замкнутыми) простыми формами одного кристаллографического класса;
- в сингониях низшей и средней категорий пинакоид «нужен» для обеспечения форм, дуальных к бипирамидам – комбинаций одноименных призм и пинакоидов;
- многообразия простых форм в кристаллографических классах распадаются по признаку автодуальности на два типа: автодуальные и условно автодуальные;
- условно автодуальные многообразия требуют явного определения комбинаций простых форм как неотъемлемых частей многообразий (ромбододекаэдр, тригонтриоктаэдр и тетрагексаэдр дуальны комбинациям куба и октаэдра; тетрагонтриоктаэдр и гексоктаэдр – комбинациям куба, октаэдра и ромбододекаэдра и т.д.)
- важность теоретического анализа обосновывается тем, что в природном минералообразовании дуальные переходы широко распространены: куб сменяется октаэдром (и наоборот), бипирамиды – комбинациями одноименных призм и пинакоидов и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. I. Реальные кристаллографические простые формы. Апатиты: Изд-во К & М, 2004. 275 с.
2. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. III. Комбинации куба и октаэдра. Апатиты: Изд-во К & М, 2007. 834 с.
3. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. IV. Выпуклые полиэдры. Т. I: 4- ... 12-эдры. Апатиты: Изд-во К & М, 2008. 833 с.
4. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. IV. Выпуклые полиэдры. Т. II: Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: Изд-во К & М, 2008. 828 с.
5. Фёдоров Е.С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. С.-Петербург. минерал. об-ва. 1893. Ч. 30. С. 241-341.

ФОНОВЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЁР СЕВЕРО-ЗАПАДА МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, vladimir@inep.ksc.ru

BACKGROUND CONCENTRATIONS OF HEAVY METALS IN LAKE SEDIMENTS OF NORTH-WEST PART OF THE MURMANSK REGION

Dauvalter V.A., Kashulin N.A., Sandimirov S.S.

Institute of the North Ecology Problems KSC RAS, Apatity, vladimir@inep.ksc.ru

The article provides results of analysis of the heavy metals background concentrations in lake sediments of the North-West Murmansk region that occur within the zone of waste discharge of the Cu-Ni plant. It has been shown that average background concentrations of elements in lake sediments of the lakes under study are similar with average concentrations of chemical elements in the Earth crust (clarks), rocks and soils, according to different researchers' estimations.

Исследования химического состава донных отложений (ДО) водоёмов северо-западной части Мурманской обл. и приграничной территории между Россией, Норвегией и Финляндией сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН проводятся в течение 20 лет, начиная со времени организации Института (1989 г.). Максимум результатов получено во время совместных российско-норвежских и российско-финляндских исследований состояния окружающей среды приграничной территории. Эти исследования можно разделить на три периода с разницей примерно в 10 лет:

1) в 1989-1993 гг. проводились междисциплинарные исследования в рамках совместного проекта при участии ИППЭС и NIVA (Норвежский институт водных исследований) [3-9, 12-16, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 35, 36, 40];

2) в 2002-2004 гг. содержание и поведение металлов в ДО водоёмов изучались в рамках проекта Интеррег IIIА Коларктик «Развитие и реализация мониторинга окружающей среды и программа оценки в приграничном районе между Финляндией, Норвегией и Россией» [17, 18, 38];

3) в 2010 г. исследования химического состава воды и ДО проводились в рамках совместного проекта при участии ИППЭС и НИВА «Закисление и тяжёлые металлы в озёрах приграничной территории между Россией и Норвегией: состояние и тренды» (рис. 1).

Приграничная территория между Россией, Норвегией и Финляндией испытывает серьёзное антропогенное влияние, в т. ч. со стороны комбината «Печенганикель». Оз. Куэтсьярви и нижнее течение р. Пасвик принимают сточные воды металлургических и сопутствующих производств, расположенных в п. Никель. Водосборы р. Пасвик, Печенги и других рек подвергаются загрязнению посредством атмосферных выпадений. К основным загрязняющим веществам относятся соединения серы и тяжёлых металлов (ТМ) – Ni, Cu, Cd, Cr, Zn, As, Hg и др.

Разработка Печенгских медно-никелевых месторождений началась в 1932 г. канадско-финской компанией (после Октябрьской революции территория нынешнего Печенгского р-на отошла к Финляндии, а после советско-финской войны 1939-1940 гг. вошла в состав СССР). Комбинат «Печенганикель» функционирует с 1946 г., когда в пос. Никель возобновилась переработка местных сульфидно-никелевых руд. В 1959 г. развернулась добыча руд Ждановского месторождения и их переработка на заводе в г. Заполярный. В состав выбросов комбината входят сернистый газ, Ni, Cu и др. ТМ, пыль, а также окислы азота и окись углерода от котельных.

Колонки ДО на исследуемых водоёмах взяты отборником колонок ДО открытого гравитационного типа (внутренний диаметр 44 мм) с автоматически закрывающейся диафрагмой. Отборник изготовлен из плексигласа по образцу, разработанному Скогхеймом [37]. Он позволяет транспортировать колонки в лабораторию ненарушенными для дальнейшего использования. Колонки ДО были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые контейнеры и отправлены в лабораторию, где хранились при температуре 4 °С до анализа. Первичная обработка проб ДО (высушивание, определение влажности, прокаливание и определение потерь при прокаливании) и установление содержания элементов (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Hg, Mn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Al, Cr, P, Sr) проводились в лабораториях ИППЭС и NIVA. Образцы (~ 5 г) высушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 6 ч, определялась влажность образца [21]. Затем образцы прокаливались в муфельной печи при температуре 450-500 °С в течение 4 ч.

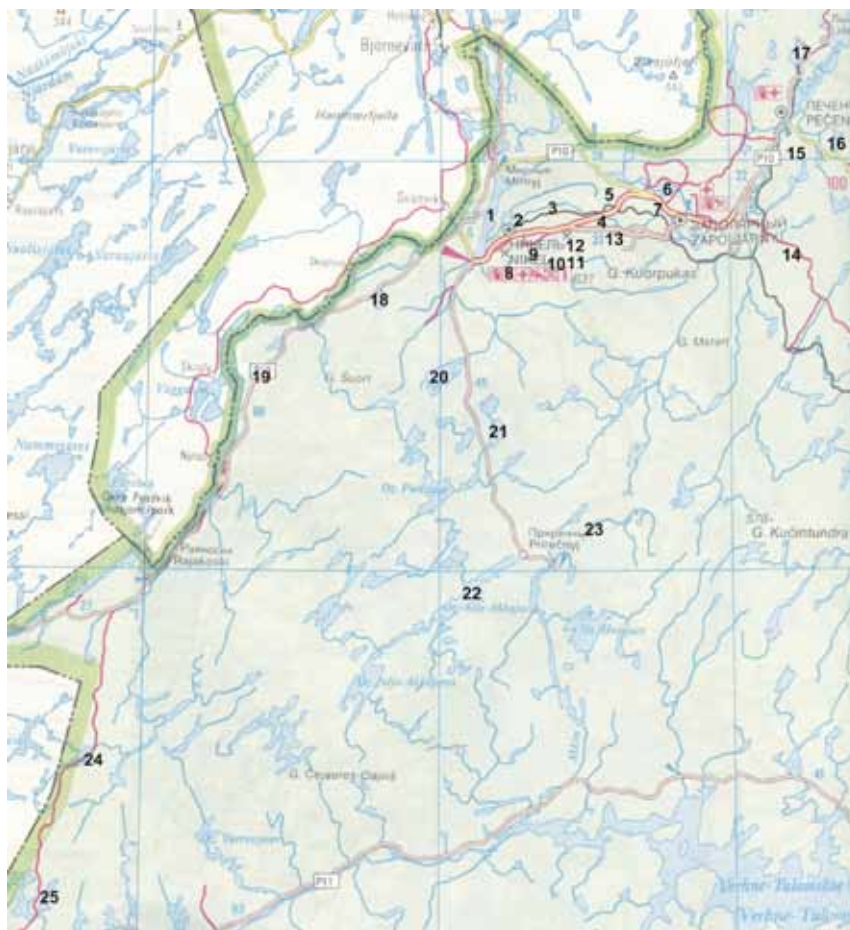


Рис. 1. Расположение исследуемых российских озёр (2010 г.).

1 – Куэтсъярви, 2 – Великямпинъярви, 3 – LN-2, 4 – LN-3, 5 – Степановинъярви, 6 – Палоярви, 7 – Хаукилампи, 8 – Песчаное, 9 – Хоисуярви, 10 – Куорпукасъярви, 11 – Иля-Соукеръярви, 12 – Ала-Соукенъярви, 13 – Сариярви, 14 – Пику-Хейниярви, 15 – Кирикованъярви, 16 – Сантаярви, 17 – Трифонаярви, 18 – Пороярви, 19 – Нилиярви, 20 – Шуонияур, 21 – Кеудшеръяур, 22 – Алла-Аккаярви, 23 – Маунъявр, 24 – Виртуовощъяур, 25 – Кочеяур.

для оценки потерь при прокаливании (ППП) как косвенного показателя содержания органического вещества. После этого образцы растирались в яшмовой ступе и сохранялись при температуре 4°C до химического анализа. Концентрации металлов в лаборатории ИППЭС устанавливались по методике, разработанной её сотрудником к.г.н. И.В. Родюшкиным. Для определения общих концентраций металлов 0.4 г навески образца обрабатывались 4 мл концентрированной азотной кислоты (HNO_3) класса ОСЧ в автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 140°C в течение 4 ч. Содержимое автоклава охлаждалось до комнатной температуры, 2 мл аликвота перемещались в 60 мл пластиковую бутылочку и разбавлялись деионизированной водой до объёма 25 мл. Результирующий раствор анализировался атомно-абсорбционным спектрофотометром (AAS-3, Perkin-Elmer) в воздушно-пропановом (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Na, K), воздушно-ацетиленовом (Mg, Ca) и закись азота – ацетиленовом (Al) пламени. Концентрации Hg определялись в лаборатории ИППЭС и NIVA с использованием атомной абсорбции холодного пара. Все концентрации металлов выражены в микрограммах на грамм (мкг/г) сухого веса.

Изучение фоновых концентраций ТМ в ДО – одним из важнейших вопросов при исследовании загрязнения озёр. Образцы ДО, отобранные из самых глубоких слоёв колонок (обычно более 20 см), позволяют получить фоновые концентрации ТМ при исследовании загрязнения водоёмов. Согласно проведённым исследованиям [30, 31, 36], эти слои образовались более двух столетий назад, т. е. до индустриального развития Северной Фенноскандии. Фоновые концентрации ТМ отражают геохимические особенности территории водосбора, позволяют получить количественные значения степени загрязнения водных объектов и определить аномалии с целью поисков месторождений полезных ископаемых [39].

Максимальные фоновые концентрации большей части ТМ (Ni, Zn, Co, Cd, Hg, As) отмечены в южной части оз. Куэтсъярви, что обусловлено геохимическими и морфометрическими особенностями во-

досборной территории и самого озера, на водосборе которого находятся медно-никелевые сульфидные залежи: пентландита $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_{16}$, халькопирита CuFeS_2 , кобальтин $(\text{Co,Ni})\text{AsS}$, никелина NiAs и др. [20]. Установлено, что фоновые концентрации вышеперечисленных элементов в ДО оз. Куэтсъярви в 2-10 раз выше, чем в других исследуемых озёрах. Отмечается, что фоновые концентрации ТМ (за исключением Hg) – минимальные (или одни из наименьших) в ДО северо-восточной и самой глубокой акватории оз. Куэтсъярви – залива Питкялоукко, что связано с геохимическими особенностями водосбора озера. В этот залив впадает р. Кувернерийоки, на водосборе которой не выявлено залежей медно-никелевых руд.

В озёрах, расположенных в непосредственной близости от г. Заполярного и пос. Приречного также зафиксировано значительное увеличение фоновых концентраций Cu, Ni, и Zn. Это связано с разнообразием геологического строения коренных и четвертичных пород, слагающих водосборы озёр.

Как правило, средние фоновые концентрации изучаемых металлов в водоёмах северо-запада Мурманской обл. (табл. 1.) близки ранее рассчитанным [6], за исключением халькофильных Cd и Pb, концентрации которых в 2-4 раза меньше. Фоновые концентрации ТМ в ДО исследуемых озёр непостоянны, что отражает значительные вариации в геохимии коренных и четвертичных пород и покрывающих их почв, т.е. всех условий формирования химического состава ДО озёр.

Таблица 1. Фоновые средние (X), минимальные (min) и максимальные (max) концентрации элементов (мкг/г сух. веса) и стандартные отклонения (s_n) в ДО исследованных озёр северо-запада Мурманской обл., установленные по результатам исследований в различные годы.

Элемент	1989-1993				2002-2004				2010			
	X	min	max	s_n	X	min	max	s_n	X	min	max	s_n
Ni	33	10	83	20	32	12	72	19	36	8	85	20
Cu	36	6	81	23	33	9	68	18	36	8	66	15
Co	14	5	42	11	16	4	40	11	18	5	36	10
Zn	91	33	185	49	101	47	173	35	100	48	181	37
Cd	0.80	0.25	2.51	0.78	0.17	0.06	0.40	0.09	0.17	0.06	0.50	0.09
Pb	3.8	0.5	15.0	4.1	3.2	0.7	9.2	2.3	3.8	0.8	9.4	2.3
As	–	–	–	–	4.6	0.7	13.7	4.2	5.0	0.8	22.1	5.8
Hg	0.040	0.016	0.110	0.032	0.037	0.003	0.111	0.025	0.050	0.008	0.146	0.033

Согласно результатам исследований в различные годы, фоновые концентрации ТМ в ДО водоёмов северо-запада Мурманской обл. подобны, несмотря на некоторые расхождения, составляющие, как правило, не более 10 %, что совпадает с показателем аналитической ошибки. Исключением является Cd, концентрации которого в исследованиях 1989-1993 гг. более чем в 4 раза выше, чем в последующие годы (табл. 1). Расхождения в рассчитанных величинах средних фоновых концентраций ТМ могут быть связаны с тем, что перечень озёр, из которых производился отбор ДО в различные годы, незначительно менялся, хотя их большая часть исследовалась в течение 20 лет, особенно озёра вблизи источников загрязнения.

Концентрации Hg в фоновых ДО исследуемых водоёмов находятся в диапазоне 0.008-0.146 мкг/г, а средние значения изменяются от 37 до 50 нг/г. Для сравнения приведены фоновые содержания Hg в ДО озёр Фенноскандии и Северной Америки (табл. 2). Сравнивая результаты, можно сделать вывод, что фоновые значения Hg по результатам исследований других авторов находятся в хорошем соответствии с нашими данными (табл. 2). Это прежде всего относится к исследованиям бореальных озёр Финляндии и Швеции.

Таблица 2. Фоновые значения Hg (мкг/г сухого веса) в ДО озёр Фенноскандии и Сев. Америки.

Страна	Озеро/Территория	Hg	Источник
Норвегия	Оз. Тирифьорден	0.050	[11]
Норвегия	Оз. Мьесса	0.070-0.090	[34]
Швеция	Бореальные озёра	0.030-0.095	[22]
Швеция	Бореальные озёра	0.050-0.120	[23]
Финляндия	Бореальные озёра	0.020-0.050	[33]
США	Висконсин	0.040-0.070	[32]
США	Сев. Миннесота	0.030-0.060	[27]
Канада	Онтарио	0.100	[19]
США/Канада	Великие американские озёра	0.030-0.080	[29]

Содержание элементов в ДО зависит от морфометрических характеристик озёр [10] и ряда геологических, геохимических, физических, химических и биологических факторов. Для определения аспектов, имеющих наибольшее влияние на формирование химического состава фоновых ДО озёр проведён факторный анализ (табл. 3). Он выявил первый фактор, имеющий больший вес (43%) и объединяющий элементы, в повышенных количествах содержащиеся в коренных и четвертичных породах северо-западного района Мурманской обл. – Ni, Cu, Co, Zn. Во 2-м и 3-м факторе наибольшие коэффициенты имеют Hg и Cd соответственно, что может быть связано с наличием геохимических аномалий этих элементов на других территориях. Таким образом, установлено, что фоновые концентрации ТМ в различных озёрах непостоянны по всей исследуемой территории, что отражает значительные вариации в геохимии коренных и четвертичных пород и покрывающих их почв, и всех условий формирования химического состава ДО озёр.

По оценкам разных исследователей (табл. 4 и 5), средние фоновые содержания элементов в ДО исследуемых озёр подобны средним содержаниям химических элементов в земной коре (кларкам), горных породах и почвах. Наибольшее совпадение отмечено с определениями кларков и средних содержаний элементов в почвах акад. А.П. Виноградова [2].

Таблица 3. Факторная модель химического состава фоновых ДО озёр северо-запада Мурманской обл.

Элемент	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
Ni	0.746	0.220	0.091
Cu	0.820	0.175	0.202
Co	0.766	-0.404	-0.184
Zn	0.717	-0.456	-0.010
Cd	0.413	-0.106	-0.873
Pb	0.635	-0.455	0.465
As	0.654	0.615	-0.034
Hg	0.352	0.737	0.008
Вес фактора, %	43.2	19.9	13.3

Таблица 4. Данные о среднем содержании химических элементов в земной коре (в мкг/г) по оценкам разных исследователей [1].

Исследователи	Ni	Cu	Co	Zn	Cd	Pb	As	Hg
Ф. Кларк и Г. Вашингтон	180	100	100	40	0.10	20	1.0	0.100
А.П. Виноградов	58	47	18	83	0.13	16	1.7	0.083
С.Р. Тейлор	75	55	25	70	0.20	12.5	1.8	0.080
А.А. Беус	95	65	34	87	0.19	9	1.9	0.046

Таблица 5. Данные о среднем содержании химических элементов (в мкг/г) в горных породах и почвах [1].

Тип горной породы и почвы	Ni	Cu	Co	Zn	Cd	Pb	As	Hg
Ультраосновные породы	20	10	150	50	0.10	1	1.0	0.010
Основные породы	130	87	48	105	0.22	6	2.0	0.090
Средние породы	4	5	1	130	0.13	12	1.4	0.010
Кислые почвы, богатые Са	15	30	7	60	0.13	15	1.9	0.080
Кислые почвы, бедные Са	4.5	10	1	39	0.13	19	1.5	0.080
Сланцы	68	45	19	95	0.30	20	13.0	0.400
Сланцы + глины	95	57	20	80	0.30	20	6.6	0.400
Песчаник	2	1	0.3	15	0.10	7	1.0	0.030
Карбонаты	20	4	0.1	20	0.035	9	1.0	0.040
Почвы (по А.П. Виноградову)	40	20	8	50	0.50	10	5.0	0.010

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.
2. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.

3. Даувальтер В.А. Концентрации тяжёлых металлов в донных отложениях озёр Кольского полуострова как индикатор загрязнения водных экосистем // Проблемы химического и биологического мониторинга экологического состояния водных объектов Кольского Севера. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. С. 24-35.
4. Даувальтер В.А. Загрязнение донных отложений водосбора реки Пасвик тяжёлыми металлами // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 1997. № 6. С. 43-53.
5. Даувальтер В.А. Тяжёлые металлы в донных отложениях озёрно-речной системы озера Инари – река Пасвик // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 4. С. 494-500.
6. Даувальтер В.А. Закономерности осадконакопления в водных объектах Европейской субарктики (природоохранные аспекты проблемы) // Автореф. диссерт. на соиск. уч. степ. докт. геогр. наук. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2000. 52 с.
7. Даувальтер В.А. Химический состав донных отложений субарктического озера под влиянием горной металлургии // Изв. АН. Сер. геогр. 2002. № 4. С. 65-73.
8. Лукин А.А., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. и др. Влияние аэротехногенного загрязнения на водосборный бассейн озера Субарктики и рыб // Экология. 1998. № 2. С. 109-115.
9. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Механизмы круговорота природных и антропогенных металлов в поверхностных водах Субарктики // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 2. С. 231-243.
10. Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М. и др. Образование осадков в современных водоёмах. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 792 с.
11. Abry T., Skogheim O.K., Hongve D. Sedimentene i Tyrifjorden. Tungmetaller og dateringer. Tyrifjordundersøkelsen // Fagrapport. 1982. N. 19. 19 p.
12. Dauvalter V. Concentrations of heavy metals in superficial lake sediments of Pechenga district, Murmansk region, Russia // Vatten. 1992. V. 48. N 2. P. 141-145.
13. Dauvalter V. Heavy metals in lake sediments of the Kola peninsula, Russia // Sci. Tot. Environ. 1994. V. 158. P. 51-61.
14. Dauvalter V. Heavy metal concentrations in lake sediments as an index of freshwater ecosystem pollution // Crawford R.M.M. (ed.) Disturbance and recovery in Arctic lands; an ecological perspective. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1997. P. 333-351.
15. Dauvalter V. Impact of mining and refining on the distribution and accumulation of nickel and other heavy metals in sediments of subarctic lake Kuetsjärvi, Murmansk region, Russia // J. Environmental Monitoring. 2003. V. 5 (2). P. 210-215.
16. Dauvalter V., Rognerud S. Heavy metals pollution in sediment of the Pasvik River drainage // Chemosphere. 2001. V. 42. N. 1. P. 9-18.
17. Dauvalter V., Sandimirov S. Pollution of the Sediments of the Paz River basin / In *State of the environment in the Norwegian, Finnish and Russian border area*. Editors Stebel K., Chritinsen G., Derome J., Crekela I. The Finnish Environment. 2007. N. 6. 55 p.
18. Dauvalter V., Kashulin N., Sandimirov S. et al. Chemical composition of lake sediments along a pollution gradient in a Subarctic watercourse // J. Environ. Sci. Health. A. 2011 (in press).
19. Douglas E.R. Sources of mercury contamination in the sediments of small headwater lakes in south-central Ontario, Canada // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1986. V. 15. P. 505-512.
20. Gregurek D., Melcher F., Pavlov V.A. et al. Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia // Miner. Petrol. 1999. V. 65. P. 87-111.
21. Håkanson L. Sediment sampling in different aquatic environments: Statistical aspects // Water Resour. Resear. 1984. V. 20. N. 1. P. 41-46.
22. Håkanson L., Jansson M. Principles of lake sedimentology. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 316 p.
23. Johansson K. Heavy metals in Swedish forest lakes – factors influencing the distribution in sediments. Doctoral dissertation. Uppsala University, Sweden, 1988.
24. Kashulin N.A., Ratkin N.E., Dauvalter V.A. et al. Impact of airborne pollution on the drainage area of subarctic lakes and fish // Chemosphere. 2001. V. 42. N. 1. P. 51-59.
25. Lukin A., Dauvalter V., Kashulin N. et al. Assessment of copper-nickel industry impact on a subarctic lake ecosystem // Sci. Tot. Environ. 2003. V. 306. P. 73-83.
26. Megar S.A. Polluted precipitation and the geochronology of mercury deposition in lake sediments of Norther Minnesota // Water, Air, Soil Pollut. 1986. V. 30. P. 411-419.
27. Moiseenko T., Mjelde M., Brandrud T. et al. Pasvik River Watercourse, Barents Region: Pollution Impacts and Ecological Responses. Investigations in 1993. Oslo: NIVA-report OR-3118. 1994. 87 p.
28. Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P., Rodyushkin I.V. et al. Airborne contaminants by heavy metals and aluminium in the freshwater ecosystems of the Kola subarctic region (Russia) // Sci. Tot. Environ. 1995. V. 160/161. P. 715-727.
29. Mudroch A., Sarazin L., Lomas T. Summary of surface and background concentrations of selected elements in the Great Lakes sediments // Great Lakes Res. 1988. V. 14. N. 2. P. 241-251.

30. Norton S.A., Henriksen A., Appleby P.G. et al. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway, as evidenced by studies of lake sediments. Oslo: SFT-report 487/92, 1992. 42 p.
31. Norton S.A., Appleby P.G., Dauvalter V. et al. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by studies of lake sediment // NIVA-Report 41/1996, Oslo, 1996. 18 p.
32. Rada R.G., Wiener J.G., Wintrey M.R. et al. Recent increases in atmospheric deposition of mercury to North Central Wisconsin lakes inferred from sediment analyses // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1989. V. 18. P. 175-181.
33. Rekolainen S., Verta M., Liehu A. The effect of airborne mercury and peatland drainage on sediment mercury content in some Finnish forest lakes // Helsinki: National Board of Water. 1986. V. 65. P. 11-21.
34. Rognerud S. Kvikksolv i Mjosa's sedimenter. Oslo: NIVA-rapport 0-82105, 1985. 47 p.
35. Rognerud S. Sedimentundersøkelser i Pasvikela høsten 1989. Oslo: NIVA-Rapport 401/90, 1990. 10 p.
36. Rognerud S., Norton S.A., Dauvalter V. Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway. Oslo: NIVA-Report 522/ 93, 1993. 18 p.
37. Skogheim O.K. Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As- NLH, 1979. N. 2. 7 p.
38. State of the environment in the Norwegian, Finnish and Russian border area. Editors Stebel K., Chritinsen G., Derome J., Crekela I. The Finnish Environment, 2007, N. 6. 98 p.
39. Tenhola M., Lummaa M. Regional distribution of zinc in lake sediments from eastern Finland // Symposium on Economic Geology, Dublin, Ireland, 26-29 August, 1979. P. 67-73.
40. Traaen T.S., Moiseenko T., Dauvalter V. et al. Acidification of surface waters, nickel and copper in water and lake sediments in the Russian-Norwegian border areas. Oslo and Apatity, 1991. 20 p.

МИНЕРАЛОГИЯ СУЛЬФИДНОГО ОРУДЕНЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ УСТЬ-ПОНОЙСКОЙ ЗОНЫ

Калинин А.А.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, kalinin@geoksc.apatity.ru

MINERALOGY OF SULPHIDE MINERALIZATION OF HYDRATHERMAL FORMATIONS OF THE UST'-PONOY ZONE

Kalinin A.A.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, kalinin@geoksc.apatity.ru

A sulphide mineralization has been found in the Early Proterozoic hydrothermal metasomatic quartz veins and Caledonian hydrothermal veins of carbonate-quartz and barite-quartz composition. The Ust'-Ponoy zone has a dominant Cu-Ni geochemical mineralization, unlike polymetal Pb-Zn hydrothermal veins of the Murmansk and Kandalaksha coasts of the Kola Peninsula. The mineral composition of the sulphide ore localities and chemical composition of the minerals have been studied. The sequence of minerals to have crystallized has been determined. The lead minerals in the veins are those of the chalcocite group (chalcocite, anilite, digenite). Along with the above minerals, quartz metasomatites are also rich in chalcopyrite. The carbonate-quartz veins are rich in Ag. The quartz metasomatites are promising for gold.

Меднорудные гидротермальные жилы в районе устья р. Поной известны с середины XVII в. С XVII в. здесь периодически проводились работы по добыче медных руд, которые каждый раз быстро завершались в связи с бедностью руд и малыми их запасами [8]. В начале 1920-х гг. в устье р. Поной проводил геологические исследования Д.С. Белянкин. В статьях, посвящённых геологическому строению и полезным ископаемым окрестностей с. Поной [1, 2], он упоминал гидротермальные жилы района мыса Орлов. С целью изучить гидротермальное сульфидное оруденение данного района в 1985 г. нами проведены полевые работы и впервые выполнено относительно детальное исследование минералогии сульфидного оруденения гидротермалитов.

Согласно данным А.Е. Борисова [3], современная структура Усть-Понной зоны – это осложнённая разрывными нарушениями асимметричная синклиналь, выполненная вулканогенно-осадочными образованиями карельского возраста, с развитым северо-западным крылом и ограниченно распространённым восточным (рис.1). Разрез северо-западного крыла начинается с основных метавулканитов орловской свиты, которые обрамляют куполообразную структуру гранитоидов и гранито-гнейсов фундамента, и нара-

щивается в юго-восточном направлении. В разрезе резко преобладают метавулканиды основного состава с редкими прослоями лав ультраосновного и средне-кислого состава, в метавулканидах отмечаются мало-мощные прослои и линзы метаосадочных пород: конгломератов, песчаников и доломитов. Завершается разрез Усть-Понойской зоны толщей терригенных кварцитов в районе пос. Три Острова, которые составляют ядерную часть синклинали. Залегание пород в северо-западном крыле структуры крутое, до вертикального и опрокинутого в районе контакта с трёхостровскими кварцитами. Суммарная мощность вулканогенно-осадочных толщ западного крыла – 3700-4000 м, из которых на осадочные породы приходится ~ 500 м. Юго-восточное крыло синклинали, также сложенное преимущественно метавулканидами основного состава при небольшой роли завершающих разрез метаосадочных пород, развито значительно менее северо-западного, породы здесь смяты в изоклиналильные складки (рис. 1). Вулканогенно-осадочные образования Усть-Понойской зоны сопоставляются с сумийским уровнем разреза Имандра-Варзугского комплекса карелид – со стрельнинской серией [3].

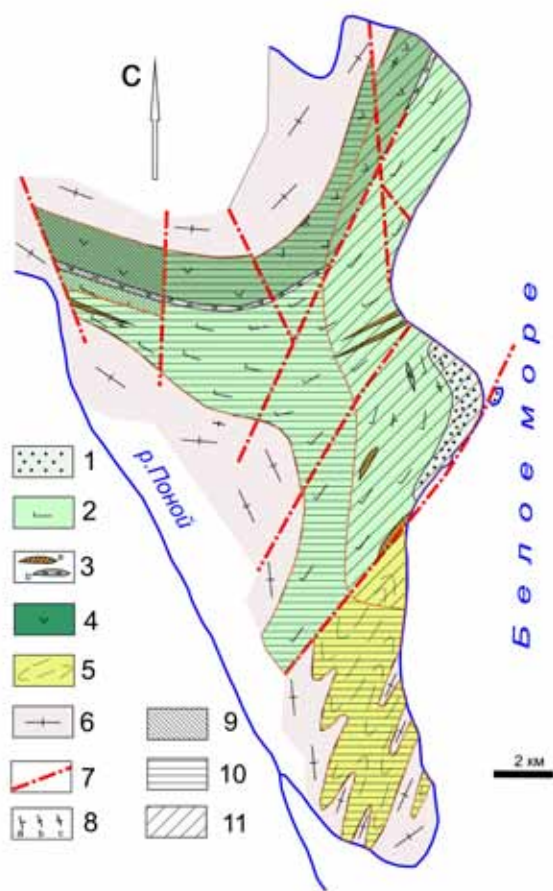


Рис. 1. Схема геологического строения [3] (с незначительными упрощениями) и распространения минеральных ассоциаций фаций регионального метаморфизма в вулканогенно-осадочных образованиях Усть-Понойской зоны [7].

1 – трёхостровская свита – терригенные розовые и серые косослоистые кварциты; 2 – русингская свита – толща переслаивания метавулканидов основного, среднего и кислого состава с линзами и прослоями туфов, туфоконгломератов, туфитов и различных сланцев; 3 – линзы и прослои песчаников и доломитов (а) конгломератов и туфоконгломератов (b); 4 – орловская свита – метавулканиды основного состава с прослоями лав ультраосновного и средне-кислого состава; 5 – метавулканиды юго-восточного крыла, смятые в изоклиналильные складки; 6 – гранитоиды и гранито-гнейсы докарельского фундамента; 7 – тектонические нарушения; 8 – элементы залегания пород: а – нормальное залегание, b – вертикальное, с – опрокинутое. 9-11 – фации регионального метаморфизма: 9 – амфиболитовая фация; 10 – эпидот-амфиболитовая фация; 11 – зеленосланцевая фация.

Вулканогенно-осадочные толщи Усть-Понойской зоны метаморфизованы в раннем протерозое. Регионально-метаморфическая зональность Усть-Понойской зоны установлена В.П. Петровым и З.М. Волошиной [7]. Они показали, что степень метаморфизма пород понижается в восточном направлении от амфиболитовой фации в районе р. Русинги до зеленосланцевой в полосе шириной до 4-5 км по побережью Белого моря (рис. 1). По амфибол-плагноклазовому геотермометру Л. Перчука установлен температурный интервал регионального метаморфизма: 350-400 °С для зеленосланцевой фации и 520-600 °С – для эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой. Региональный метаморфизм отнесён к низкоградиентному кианит-силлиманитовому типу, но в линейных зонах тектонических нарушений установлены и ассоциации андалузит-силлиманитового высокоградиентного типа [7].

В метавулканидах Усть-Понойской зоны регионально развиты процессы хлоритизации, биотитизации, окварцевания, карбонатизации и эпидотизации метавулканидов, наиболее интенсивные гидротермально-метасоматические изменения пород выявлены в прибрежной части в зоне зеленосланцевого метаморфизма. Нами гидротермальные образования изучались в северной части Усть-Понойской

зоны от пос. Три Острова до мыса Орлов-Тонкий. Геологические исследования показали, что гидротермальные жильные образования можно разделить на две основные генетические группы: гидротермально-метасоматические жилы и жилы выполнения (табл.1).

Таблица 1. Основные морфологические характеристики гидротермалитов Усть-Понойской зоны.

Генетический тип жил	Гидротермально-метасоматические жилы	Жилы выполнения
Минеральный состав	Эпидот-микроклин-кварцевые, микроклин-кварцевые, кварцевые	Кварц-карбонатные, кварц-баритовые, кварцевые (в т.ч. аметистовые)
Мощность жил	До 3 м	До 1.5 м
Форма	Сложная с раздувами и пережимами, апофизами во вмещающие породы, с реликтами вмещающих пород в жилах	Линзообразная, плитообразная; по простирацию переходят в сеть маломощных прожилков, порода принимает брекчиевидный облик
Околожильные изменения	Мощность зон изменения до десятков метров, формируется метасоматическая колонка, различная для разных фаций регионального метаморфизма	Практически отсутствуют, за исключением некоторого усиления степени карбонатизации пород
Возраст	Протерозой – регрессивный этап регионального метаморфизма раннепротерозойского тектоно-магматического цикла	Предположительно палеозой по аналогии с жилами Мурманского побережья

К гидротермально-метасоматическим жилам относятся жилы кварц-микроклинового и кварцевого состава, гидротермальные жилы выполнения – кварц-карбонатные, баритовые, кварцевые (в т.ч. аметистовые). Для гидротермально-метасоматических жил характерна сложная форма с раздувами и пережимами, апофизами во вмещающие породы, с реликтами вмещающих пород. Мощность жил составляет до 3 м. Контакты гидротермально-метасоматических жил постепенные, зоны изменения по мощности достигают первых десятков метров, характер изменения минерального и химического состава пород в приконтактных зонах отвечает закономерностям метасоматической зональности. Наиболее типичные метасоматические колонки кварцевых метасоматитов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Метасоматические колонки при развитии кварцевых метасоматитов.

A	0 Am + Pl I Am+Pl+Bt±Q±Chl II Q+Chl+Bt+Gr III Q+Chl+Gr IV Q+Chl V Q	B	0 Am + Pl I Pl+Bt±Q±Chl II Q+Chl+Mu III Q+Chl IV Q	C	0 Am + Pl I Am+Pl+Q+Bt II Pl+Q+Bt III Q+Bt IV Q
----------	--	----------	--	----------	---

Примечание: А – в зоне эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма, В – в зонах эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций метаморфизма, С – в зоне зеленосланцевой фации метаморфизма

Жилы выполнения – кварц карбонатные, кварц-баритовые, кварцевые (аметистовые) – как правило, имеют более простую плитообразную или линзовидную форму. По простирацию многие из них переходят в сеть маломощных прожилков, в результате чего на участках их развития метавулканы иногда имеют брекчиевидный облик. Мощность жил – до 1.5 м, околожильные изменения пород проявлены слабо и заключаются лишь в некотором увеличении карбонатизации метавулкаников в непосредственной близости от контакта.

Автор, вслед за В.Р. Ветриным [4], относит гидротермально-метасоматические жилы к древним – раннепротерозойским, их формирование связано с регрессивной стадией регионального метаморфизма карельского этапа. Жилы выполнения – молодые образования, отнесены к палеозойским по аналогии с жилами Мурманского побережья, для которых имеются геохронологические данные [9].

Размещение гидротермальных жил контролируется зонами тектонических нарушений северо-западного и северо-восточного простирания. Наиболее насыщен гидротермальными жилами участок побережья, протягивающийся от губы Русинги на 3 км к северу, где жилы приурочены к зоне сопряжения упомянутых тектонических нарушений северо-западного и северо-восточного простирания и разлома северо-северо-восточного направления, контролирующего линию берега (рис. 2). Также целая серия жил связана с зоной ручья Губного, имеющей северо-западное простирание. Здесь хорошо видно, что вмещающими для жильных образований могут быть не только раннепротерозойские вулканогенно-осадочные комплексы, но также гранитоиды и гранито-гнейсы фундамента. На других участках Усть-Понойской зоны количество известных гидротермальных жил существенно ниже. Немногочисленные жилы установлены в метавулканитах по побережью Белого моря к югу от губы Русинга, включая юго-восточное крыло структуры (кварцевые жилы в губе Алдобина). Серия гидротермально-метасоматических жил установлена по долине р. Русинги и её притоков (Левый и Правый Шупаш).

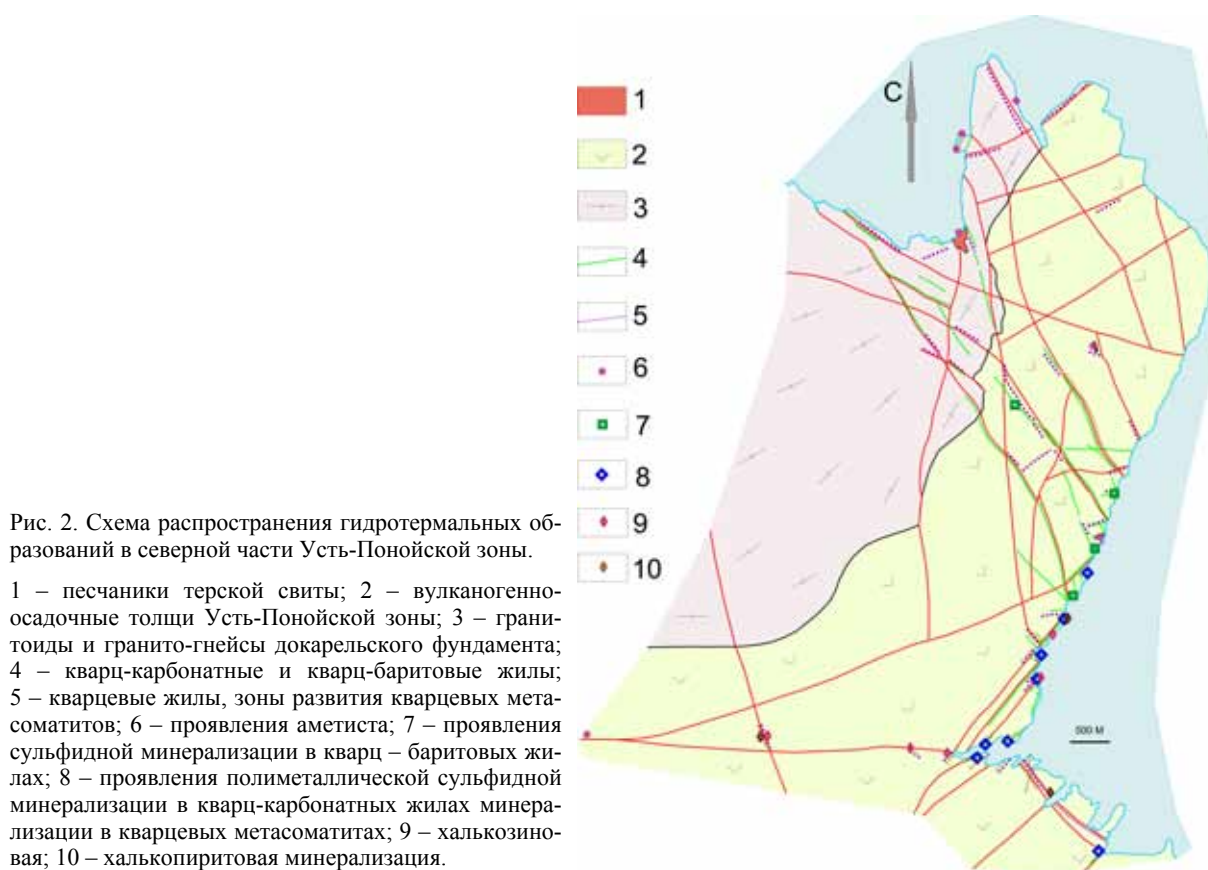


Рис. 2. Схема распространения гидротермальных образований в северной части Усть-Понойской зоны.

1 – песчаники терской свиты; 2 – вулканогенно-осадочные толщи Усть-Понойской зоны; 3 – гранитоиды и гранито-гнейсы докарельского фундамента; 4 – кварц-карбонатные и кварц-баритовые жилы; 5 – кварцевые жилы, зоны развития кварцевых метасоматитов; 6 – проявления аметиста; 7 – проявления сульфидной минерализации в кварц – баритовых жилах; 8 – проявления полиметаллической сульфидной минерализации в кварц-карбонатных жилах минерализации в кварцевых метасоматитах; 9 – халькозинная; 10 – халькопиритовая минерализация.

Сульфидная минерализация связана с ранними кварцевыми (гидротермально-метасоматическими), кварц-карбонатными и кварц-баритовыми жилами. В размещении рудоносных гидротермальных жил намечается следующая зональность (рис. 2):

- гидротермально-метасоматические кварцевые жилы – установлены в ущелье р. Русинги и ее притоков (Левый Шупаш), в самой губе Русинга, а также по берегу моря, в основном, к северу от неё; вмещающими породами являются основные метавулканиты русингской свиты;
- кварц-карбонатные жилы в большинстве своем распространены в губе Русинге и по берегу моря к северу от неё; вмещающими породами являются основные метавулканиты русингской свиты;
- кварц-баритовые жилы приурочены к зоне ручья Губного, вмещающими породами являются основные метавулканиты русингской и орловской свит, а также гранитоиды и гранито-гнейсы фундамента; значимая сульфидная минерализация отмечена только в жилах, расположенных в метавулканитах.

Принципиальным отличием жил Усть-Понойской зоны от палеозойских свинцово-цинковых жил Мурманского и Кандалакшского берега является их меднорудная специализация. Здесь, вероятно, сказывается роль вмещающих пород: в отличие от других полей гидротермальных жил, рассматриваемые жилы приурочены к раннепротерозойской зеленокаменной структуре, причём вмещающие метавулканиты ха-

рактикуются высоким фоновым содержанием меди (~ 100 г/т). Ещё раз подчеркнём: за пределами Усть-Понойской зоны сульфидная минерализация в жилах практически отсутствует.

Минеральный состав оруденения различен (табл. 3). Для кварцевых гидротермально-метасоматических жил характерна существенно медная минерализация, выделяются два её минеральных типа: халькопиритовый и халькозиновый, которые встречаются в проявлениях, расположенных в непосредственной близости одно от другого, но никогда не перекрываются. В жилах с халькопиритовой минерализацией кроме самого халькопирита распространёнными рудными минералами являются пирит, гематит, магнетит, борнит, сфалерит. В жилах с халькозиновой минерализацией кроме минералов системы Cu-S наиболее часто встречаются гематит, борнит и пирит. Содержание рудных минералов в этом типе жил наиболее высокое – в массивных халькозиновых рудах, образующих в жилах гнезда размером до 0.5 м, содержание меди достигает 44 %.

Таблица 3. Минеральный состав сульфидного оруденения гидротермальных жил.

Типы жильных образований	Тип оруденения	Макс. содерж. рудных минералов (об. %)	Текстура оруденения	Частота встречаемости минерала в аншлифах (%)			
				Главные (> 60)	Второстепенные (30-60)	Типичные аксессуарные (< 30)	Единичные находки
Кварцевые	Халькопиритовый	10	Вкрапленная, гнездовая, прожилковая	Халькопирит (90), пирит (95), гематит (80)	Магнетит (45), марказит (30)	Борнит (25), ковеллин (25), сфалерит (20)	Пирротин, ильменит, галенит, рутил
	Халькозиновый	80	Вкрапленная, гнездово-вкрапленная, прожилковая, массивная	Халькозин (анилит) (85), дигенит (75), гематит (85), ковеллин (85)	Борнит (50), пирит (40)	Марказит (15)	Рутил
Кварц-карбонатные	Полиметаллический	60	Вкрапленная, гнездовая, прожилковая	Халькозин (анилит) (70), дигенит (70), галенит (60), сфалерит (60), ковеллин (70)	Борнит (45)	Халькопирит (10)	Медь самородная, серебро самородное, пирит
Кварц-баритовые	Пиритово-полиметаллический	3	Вкрапленная	Пирит (100), халькопирит (75), ковеллин (75)	Галенит (50), борнит (50), дигенит (50)		Гематит

В кварц-карбонатных жилах сульфидная минерализация полиметаллическая. Наиболее распространены сфалерит, галенит, минералы системы Cu-S и борнит. Состав минерализации нередко изменяется по простиранию жилы: есть участки полиметаллической (Cu-Zn-Pb) и существенно медной халькозин-дигенитовой минерализации, где, по всей видимости, более ранние минералы свинца и цинка полностью замещены сульфидами меди.

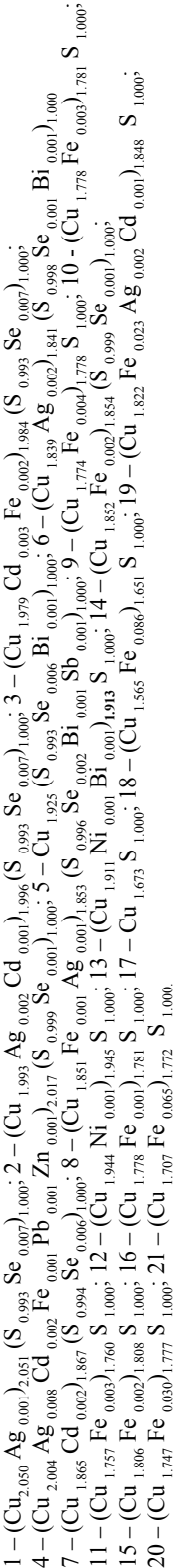
В кварц-баритовых жилах ведущим рудным минералом является пирит, кроме него часто встречаются минералы меди (халькопирит, борнит, дигенит, ковеллин) и галенит. Содержание рудной минерализации в кварц-баритовых жилах редко превышает 1 %.

Среди минералов системы Cu-S в гидротермалитах Усть-Понойской структуры обнаружены минералы групп халькозина (халькозин, анилит, дигенит) и ковеллина – ярроуит, спинокоит, ковеллин.

Таблица 4. Химический состав минералов группы халькозина.

Минерал	№ пп	№ пробы	Тип жилы	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ag	Au	As	Bi	Sb	S	Se	Сумма
Халькозин	1	Б-114	Q	0,002	-	-	80,492	-	н/о	-	0,076	н/о	-	-	0,026	19,676	0,341	100,62
	2	Б-114	Q	0,008	-	-	80,272	-	0,056	-	0,123	0,043	-	-	н/о	20,187	0,341	101,03
	3	Б-114	Q	0,080	-	-	78,460	-	0,192	-	0,030	0,073	-	-	0,026	19,869	0,346	99,08
	4	Б-32/2	Q-Car	0,048	-	-	78,783	-	0,141	0,138	0,538	н/о	-	-	0,053	19,820	н/о	99,57
Англит	5	Б-114	Q	0,002	н/о	н/о	78,969	-	-	0,000	н/о	-	н/о	0,086	0,040	20,565	0,292	99,96
	6	Б-240	Q	0,018	0,008	0,020	78,234	-	-	-	0,124	-	н/о	0,121	0,013	21,433	0,043	100,02
	7	Б-114	Q	н/о	-	-	78,159	-	0,143	-	0,015	н/о	0,000	0,000	0,026	21,015	0,306	99,67
	8	Б-270	Q	0,024	0,008	0,010	78,534	-	-	-	0,093	-	н/о	0,156	0,054	21,337	0,092	100,32
	9	Б-265А	Q	0,145	н/о	н/о	78,249	-	-	н/о	н/о	-	-	-	н/о	22,261	н/о	100,70
	10	Б-265А	Q	0,113	н/о	н/о	78,107	-	-	н/о	н/о	н/о	-	-	н/о	22,163	н/о	100,38
	11	Б-265А	Q	0,105	н/о	н/о	77,469	-	-	н/о	н/о	н/о	-	-	н/о	22,253	н/о	99,83
	12	Б-263	Q-Car	0,016	-	0,024	78,762	-	-	н/о	0,016	н/о	н/о	н/о	0,000	20,444	н/о	99,26
	13	Б-263	Q-Car	0,019	-	0,038	78,295	-	-	н/о	н/о	н/о	0,025	0,101	н/о	20,670	н/о	99,15
	14	Б-300	Q-Car	0,088	-	-	78,105	н/о	н/о	0,057	н/о	н/о	-	-	0,013	21,255	0,061	99,58
	15	Б-300	Q-Car	0,094	-	-	77,054	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	-	-	н/о	21,527	н/о	98,68
Дигенит	16	Б-263	Q-Car	0,029	-	0,019	77,046	-	-	н/о	0,016	н/о	0,013	0,058	0,000	21,864	н/о	99,05
	17	Б-114	Q	0,016	0,008	0,020	75,557	-	-	0,000	н/о	-	н/о	н/о	0,013	22,783	н/о	98,40
	18	Б-265А	Q	3,355	н/о	н/о	69,370	-	-	н/о	н/о	-	-	-	н/о	22,359	н/о	95,09
	19	Б-32/2	Q-Car	0,856	-	-	77,383	0,019	0,057	н/о	0,139	н/о	-	-	н/о	21,435	н/о	99,89
	20	Б-300	Q-Car	1,135	-	-	75,381	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	-	-	н/о	21,768	-	98,28
	21	Б-300	Q-Car	2,501	-	-	74,761	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	-	-	н/о	22,098	0,020	99,38

Примечание: здесь и далее прочерк – элемент не определялся, н/о – элемент не обнаружен. Q – кварцевый метасоматит; Q-car – кварц-карбонатный жилы; Q-Bar – кварц-баритовые жилы.



Выделение трёх минеральных видов в группе халькозина условное: зёрна этих минералов представляют собой тонкие срастания нескольких минеральных видов. Нами диагностика осуществлялась преимущественно по оптическим свойствам и, по мере возможности, по химическому составу, определённом с помощью микронзондового анализа. В то же время точная диагностика минералов системы Cu-S требует рентгеноструктурного анализа. Минералы не устойчивы, их взаимные превращения происходят даже при незначительном повышении температуры, например, при полировке шлифов (30-70 °C) [5, 11]. Считается, что дефицит меди в минералах данной группы связан с окислением части одновалентной меди до двухвалентного состояния, чему способствует контакт с кислородом [5].

Для рассматриваемой группы минералов характерна нестехиометрия состава: формульные количества меди варьируют от 1.69 до 2.06 (табл. 4, рис. 3). К халькозину нами отнесён минерал светло-серого цвета, по химическому составу близкий к Cu_2S . К анилиту отнесены зёрна, имеющие голубоватый оттенок (рис. 4а) и обнаруживающие в химическом составе дефицит меди ($\sim \text{Cu}_{1.8}\text{S}$) (табл. 4). Дигенит имеет голубой цвет (рис. 4в), дефицит меди и значимую примесь железа (табл. 4), которое, по мнению некоторых исследователей, необходимо для устойчивости минерала [11]. Рентгеноструктурным анализом подтверждена лишь диагностика анилита, на дебаграмме которого А.Ю. Бахчисарайцевым установлены линии 1.967(10), 2.779(8), 3.209(6), 1.784 (4), 2.522 (3), 3.351(2), 2.392 (2). Предполагается, что халькозин и дигенит формировались в гидротермальных условиях, а анилит – продукт изменения халькозина при гипергенезе.

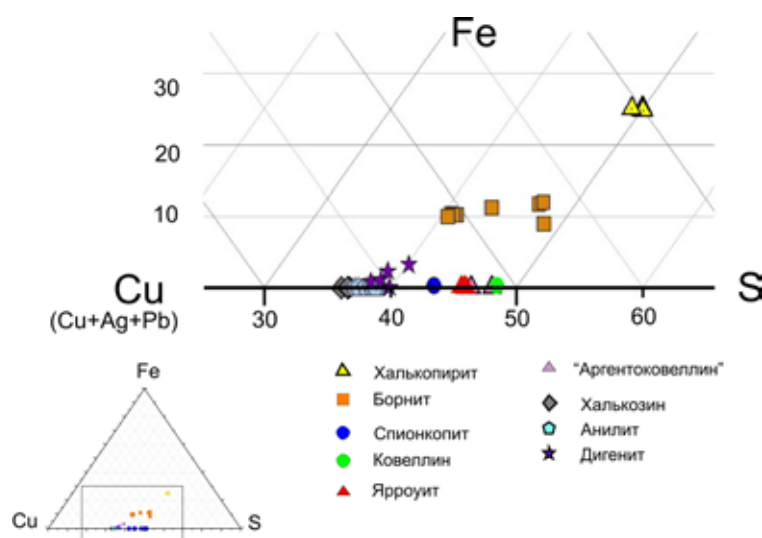


Рис. 3. Фрагмент тройной диаграммы составов минералов системы Cu-Fe-S.

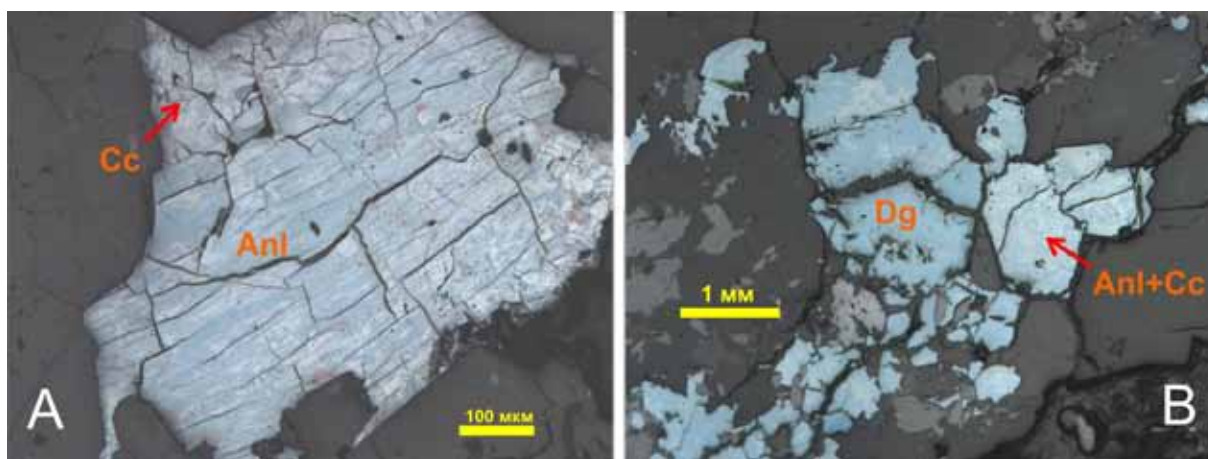


Рис. 4. Минералы группы халькозина из кварц-карбонатных жил.

А – анилит, развивающийся по халькозину, В – дигенит, замещающий халькозин-анилитовые срастания.

В группе ковеллина сейчас выделяется три минеральных вида: ковеллин CuS , ярроуит $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ и спирит $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$ [10], ранее ярроуит и спирит объединяло название «остающийся голубым ковеллин».

Минералы группы ковеллина формировались на поздней гидротермальной стадии и на стадии гипергенного преобразования рудных минералов. Ранний гипогенный ковеллин, формировавшийся предположительно на поздней гидротермальной стадии, образует гипидоморфные зёрна, полисинтетические двойники, пластинчатые срастания с дигенитом (рис. 5 а, б). Его химический состав характеризуется избытком меди в составе минерала $\text{Cu}_{1,2}\text{S}$ – $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ (табл. 5). «Поздний» минерал этой группы образует каймы по ранее образованным минералам меди, по галениту (рис. 5 d). По составу минерал отвечает яроуиту $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ либо ковеллину CuS . Для точной диагностики минералов группы ковеллина требуются дополнительные рентгеноструктурные исследования.

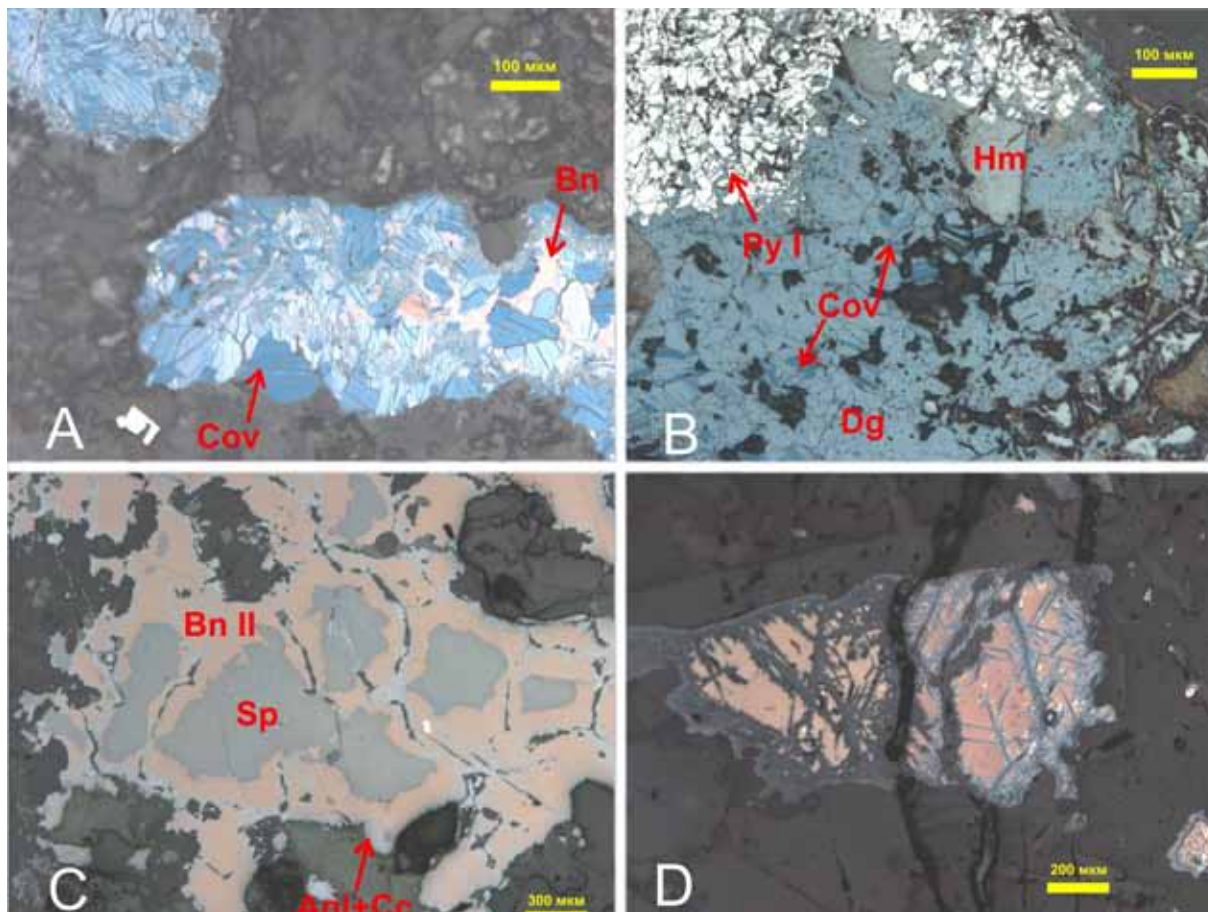


Рис. 5. Характер выделений борнита и минералов группы ковеллина.

а – спионкопит (?), развивающийся по борниту из кварц-баритовых жил; б – пластинчатые срастания яроуита (?) и дигенита, замещающих пирит из кварцевых метасоматитов; в – замещение сфалерита борнитом второй генерации и развитие каймы халькозина по борниту; г – выделения борнита второй (имеет желтовато-коричневый оттенок) и третьей (красновато-бурый) генераций, борнит третьей генерации замещается ковеллином.

У борнитов из кварц-карбонатных жил выделяется три генерации минерала: ранний борнит I – борнит из эмульсионной вкрапленности в сфалерите; борнит II, замещающий сфалерит до появления халькозина и анилита (рис. 5 в); борнит III, образующийся на поздней гидротермальной стадии как продукт распада борнит-дигенитового твёрдого раствора. Для борнитов также свойственна нестехиометрия состава. Ранний борнит из эмульсионной вкрапленности отличается высоким содержанием цинка. Для борнита II характерен избыток меди, у борнита III она, наоборот, в дефиците (табл. 5).

Халькопирит и пирит из кварцевых метасоматитов – минералы стехиометрического состава (табл. 6), чётко отвечают своим кристаллохимическим формулам CuFeS_2 и FeS_2 соответственно. Для халькопирита типичны структуры распада твёрдого раствора со сфалеритом в виде звёздочек или решётки (рис. 6 д), а также структуры распада с фазой, в которой микронзондовым анализом установлены $\text{Cu } 41.60 \%$, $\text{Fe } 14.96 \%$, $\text{S } 28.20 \%$, сумма 84.76% (остаток 15.24% – по всей видимости, кислород) (рис. 6 а), которая, вероятно, является продуктом окисления неустойчивого твёрдого раствора в системе Cu-Fe-S .

Таблица 5. Химический состав борнита и минералов группы ковеллина.

Минерал	№ пп	№ пробы	Тип жилы	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ag	Au	As	Bi	Sb	S	Se	Сумма
Борнит	1	Б-240	Q	11.280	0.018	0.010	63.549	-	-	-	0.062	0.000	н/о	0.027	0.025	24.688	0.034	99.70
	2	Б-232	Q-Bar	11.384	0.009	н/о	64.746	-	0.043	-	0.015	0.058	-	0.013	-	24.449	0.005	100.73
	3	Б-232	Q-Bar	12.592	н/о	н/о	59.557	-	н/о	-	0.079	н/о	-	0.027	-	26.955	0.061	99.27
	4	Б-32/2	Q-Car	10.911	-	-	62.376	0.073	н/о	н/о	0.093	н/о	-	н/о	-	23.833	н/о	97.29
	5	Б-32/5	Q-Car	10.493	н/о	н/о	61.882	2.994	0.050	0.046	н/о	0.000	н/о	н/о	-	23.058	н/о	98.52
	6	Б-32/3	Q-Car	10.665	-	-	57.925	0.006	н/о	1.183	н/о	н/о	-	н/о	-	32.938	н/о	102.72
	7	Б-32/3	Q-Car	13.712	-	-	55.863	н/о	н/о	н/о	0.080	н/о	-	н/о	-	31.225	н/о	100.88
	8	Б-32/3	Q-Car	13.836	-	-	54.608	0.013	н/о	0.305	0.113	н/о	-	0.014	-	31.110	н/о	100.00
Ковеллин (ярко-уит, спинокопит)	9	Б-265А	Q	0.069	н/о	н/о	71.699	-	-	н/о	н/о	н/о	-	н/о	-	29.027	н/о	100.80
	10	Б-263	Q-Car	0.250	-	н/о	74.379	-	-	н/о	0.485	н/о	0.101	н/о	0.025	27.001	0.052	102.29
	11	Б-263	Q-Car	0.017	-	0.024	70.956	-	-	н/о	0.017	н/о	0.058	н/о	н/о	29.198	н/о	100.27
	12	Б-263	Q-Car	0.257	-	н/о	68.834	-	-	н/о	0.501	н/о	0.102	н/о	0.025	32.134	0.052	101.91
	13	Б-300	Q-Car	0.000	-	-	49.966	-	-	5.639	13.270	-	-	0.000	-	25.144	-	94.02
	14	Б-300	Q-Car	0.000	-	-	47.782	-	-	11.678	5.229	-	-	0.000	-	24.939	-	89.63

Примечание: 1 – (Cu_{5,189}Ag_{0,003})_{5,192} (Fe_{1,049}Co_{0,003}Ni_{0,001})(S_{3,995}Se_{0,002}As_{0,002}Sb_{0,002})_{4,000}; 2 – Желто-коричневый борнит-II (Cu_{5,345}Cd_{0,002}Au_{0,001}Ag_{0,001})_{5,349} (Fe_{1,069}Co_{0,001})_{1,070} S_{4,000}; 3 – Красно-бурый борнит-III (Cu_{4,455}Ag_{0,004})_{4,459} Fe_{1,071}(S_{3,995}Se_{0,004}Sb_{0,001})_{4,000}; 4 – (Cu_{5,283}Zn_{0,006}Ag_{0,004})_{5,293} Fe_{1,051}S_{4,000}; 5 – борнит I-включение в сфалерите (Cu_{5,417}Pb_{0,001})_{5,418} (Fe_{1,045}Zn_{0,255}Cd_{0,002})_{1,302} S_{4,000}; 6 – Cu_{3,549}Fe_{0,743}S_{4,000}; 7 – (Cu_{3,613}Ag_{0,003})_{3,616} Fe_{1,008}S_{4,000}; 8 – (Cu_{3,542}Ag_{0,004}Pb_{0,006})_{3,552} (Fe_{1,021}Zn_{0,001})_{1,022} S_{4,000}; 9 – ярроуит (?) (Cu_{1,246}Fe_{0,001})_{1,247} S_{1,000}; 10 – спинокопит (?) (Cu_{1,387}Fe_{0,005}Ag_{0,005})_{1,397} (S_{0,998}Se_{0,002})_{1,000}; 11 – ярроуит (?) Cu_{1,23}S_{1,00}; 12 – ковеллин (Cu_{1,079}Fe_{0,005}Ag_{0,005})_{1,089} (S_{0,999}Se_{0,001})_{1,000}; 13 – ярроуит серебросодержащий (Cu_{1,003}Ag_{0,157}Pb_{0,035})_{1,195} S_{1,000}; 14 – ярроуит серебросодержащий (Cu_{0,967}Pb_{0,072}Ag_{0,062})_{1,101} S_{1,000}

Таблица 6. Химический состав халькопирита и пирита.

Минерал	№ пп	№ пробы	Тип жилы	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ag	Au	As	Bi	Sb	S	Se	Сумма
Халькопирит	1	Б-28	Q	30.720	н/о	0.023	34.443	н/о	н/о	-	0.048	н/о	-	0.070	-	34.921	н/о	100.23
	2	Б-27	Q	30.458	0.010	0.023	34.739	н/о	0.037	-	н/о	0.029	-	0.070	-	34.966	0.026	100.36
	3	Б-31В	Q	30.262	-	-	34.676	н/о	н/о	-	0.048	-	-	0.014	-	34.766	0.014	99.78
	4	Б-268	Q	30.744	0.010	н/о	34.604	н/о	0.029	-	0.048	0.191	-	н/о	-	35.014	0.031	100.68
	5	Б-31В	Q	30.484	-	-	34.523	0.007	н/о	-	0.048	-	н/о	0.028	-	34.940	0.029	100.06
	6	Б-50	Q-Bar	30.078	-	-	34.577	0.308	-	0.141	0.000	-	-	0.000	-	34.948	0.000	100.06
Пирит	7	Б-265/1	Q-Car	29.664	-	-	35.046	0.078	н/о	1.373	н/о	-	н/о	н/о	-	33.197	н/о	99.36
	8	Б-28	Q	45.004	0.231	0.025	0.252	-	-	-	0.000	-	-	0.091	-	54.051	-	99.66
	9	Б-270	Q	46.667	0.138	0.012	0.320	-	-	-	0.070	-	н/о	н/о	н/о	53.169	н/о	100.38
	10	Б-265А	Q	46.286	н/о	н/о	0.274	-	-	н/о	н/о	-	-	н/о	-	53.017	н/о	99.58
	11	Б-27	Q	46.277	0.011	0.012	0.177	0.023	н/о	-	н/о	н/о	-	0.030	-	52.983	н/о	99.52
	12	Б-268	Q	46.150	0.127	0.038	0.018	-	-	-	0.000	-	-	0.015	-	53.025	-	99.38
	13	Б-50	Q-Bar	44.321	0.646	0.139	0.735	н/о	н/о	0.636	н/о	0.014	-	0.015	-	52.764	н/о	99.27
	14	Б-232	Q-Bar	46.763	0.011	0.012	0.082	0.000	н/о	-	н/о	н/о	-	н/о	-	53.308	0.026	100.21

Примечание: 1 – $(\text{Cu}_{0.995}\text{Ag}_{0.001})_{0.996}(\text{Fe}_{1.010}\text{Ni}_{0.001})_{1.011}(\text{S}_{1.999}\text{Se}_{0.001})_{2.000}; 2 - (\text{Cu}_{1.002}\text{Cd}_{0.001})_{1.003}(\text{Fe}_{0.999}\text{Ni}_{0.001})_{1.000}\text{S}_{2.000}; 3 - (\text{Cu}_{1.006}\text{Ag}_{0.001})_{1.007}\text{Fe}_{0.999}\text{S}_{2.000}; 4 - (\text{Cu}_{0.997}\text{Au}_{0.002}\text{Ag}_{0.001})_{1.000}\text{Fe}_{1.008}(\text{S}_{1.999}\text{Se}_{0.001})_{2.000}; 5 - (\text{Cu}_{0.997}\text{Ag}_{0.001})_{0.998}\text{Fe}_{1.002}(\text{S}_{1.999}\text{Se}_{0.001})_{2.000}; 6 - (\text{Cu}_{0.998}\text{Pb}_{0.006})_{1.004}(\text{Fe}_{0.988}\text{Zn}_{0.009})_{0.997}\text{S}_{2.000}; 7 - (\text{Cu}_{1.065}\text{Zn}_{0.002})_{1.067}(\text{Fe}_{1.026}\text{Pb}_{0.013})_{1.039}\text{S}_{2.000}; 8 - \text{пирит I генерации} (\text{Fe}_{0.956}\text{Cu}_{0.005}\text{Co}_{0.005})_{0.966}(\text{S}_{1.999}\text{Sb}_{0.001})_{2.000}; 9 - 12 - \text{пирит II генерации}; 9 - (\text{Fe}_{1.008}\text{Cu}_{0.006}\text{Co}_{0.003}\text{Ag}_{0.001})_{1.018}\text{S}_{2.000}; 10 - (\text{Fe}_{1.003}\text{Cu}_{0.005})_{1.008}\text{S}_{2.000}; 11 - (\text{Fe}_{1.003}\text{Cu}_{0.003})_{1.006}\text{S}_{2.000}; 12 - (\text{Fe}_{0.999}\text{Co}_{0.003}\text{Ni}_{0.001})_{1.003}\text{S}_{2.000}; 13 - (\text{Fe}_{0.965}\text{Cu}_{0.014}\text{Co}_{0.013}\text{Pb}_{0.004}\text{Ni}_{0.004})_{0.999}\text{S}_{2.000}; 14 - (\text{Fe}_{1.007}\text{Cu}_{0.002})_{1.009}\text{S}_{2.000}.$

У пирита из кварцевых метасоматитов выделено две генерации, различающиеся по содержанию примеси кобальта: ранний пирит – 0.231-0.646 % Co, в позднем максимально 0.138 % Co. Для большинства изученных пиритов характерно повышенное содержание примеси меди (табл. 6).

Сфалерит в прожилках имеет две генерации: ранняя – изотропный сфалерит, в котором содержание примеси железа составляет ~ 5 %, тяготеет к внутренним частям прожилков, и поздняя, чаще всего во внешних частях прожилков – отчётливо анизотропный минерал, содержание примесей в котором минимально (менее 1 %). Для выяснения причин аномальной анизотропии минерала требуются дополнительные исследования, в частности, рентгеноструктурные.

В сфалерите с эмульсионной вкрапленностью борнита, дигенита или халькопирита установлено высокое содержание примесей меди 5-7 % (табл. 7). Почти не вызывает сомнения причина этого – захват лучом зонда при анализе микровкрапленников минералов меди.

Сфалерит из кварцевых метасоматитов отличается низким содержанием примесей и отвечает стехиометрическому соединению ZnS.

Изученный галенит отвечает формуле PbS, значимые примеси для него не характерны (табл. 7), за исключением высокого содержания меди (до 1 %).

Формирование сульфидного оруденения – процесс многостадийный. Характер взаимоотношений минералов (каймы одних минералов по другим, развитие по трещинам, структуры распада твёрдых растворов сульфидов – рис. 4-7), позволяет установить следующую последовательность минералообразования в кварцевых жилах с халькопиритовой минерализацией: пирит I + магнетит → халькопирит + сфалерит → борнит + марказит → пирит II → гематит + ковеллин. Развитие ковеллина и гематита происходило на этапе гипергенного изменения руд, отложение всех предшествующих минералов связано с различными стадиями гидротермального процесса.

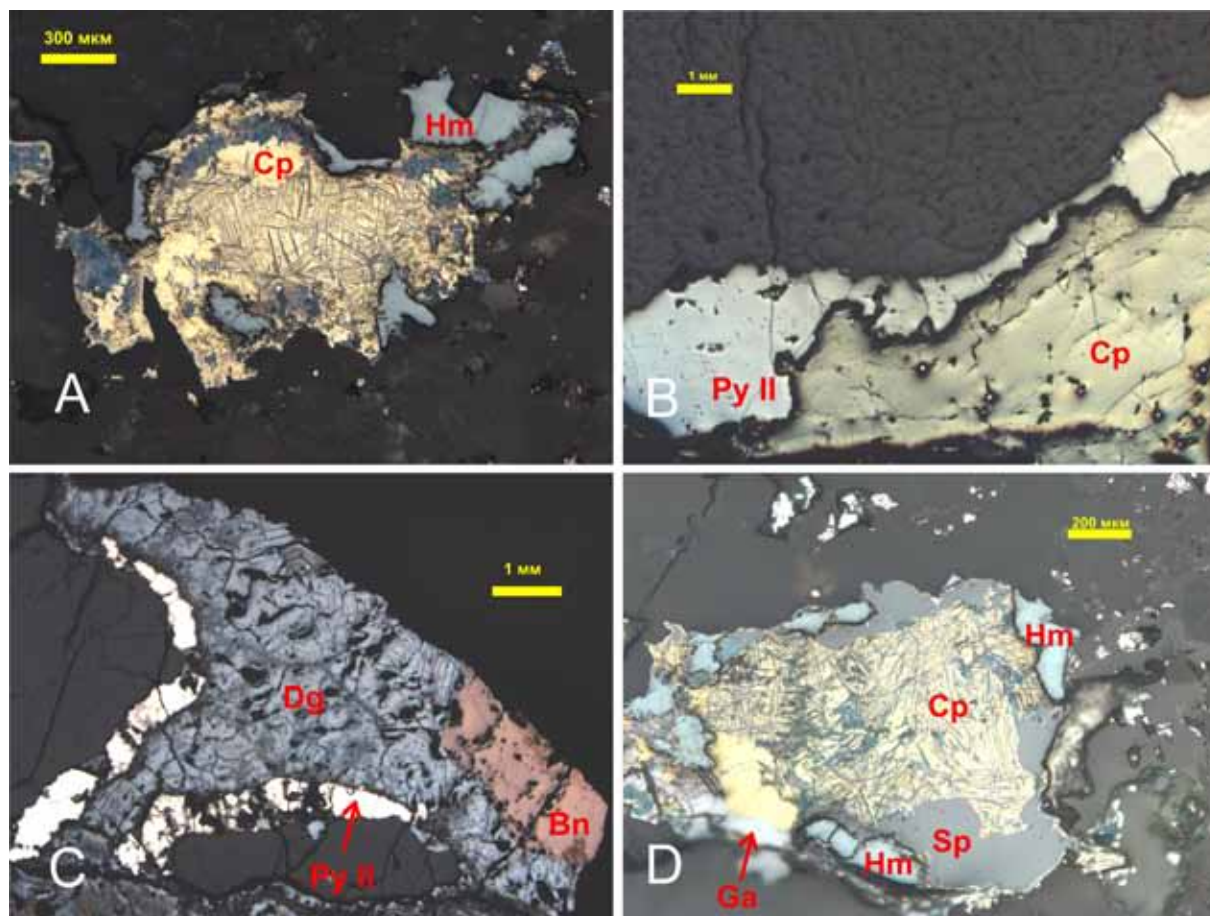


Рис. 6. Взаимоотношения сульфидных минералов в кварцевых метасоматитах.

а – халькопирит с пластинчатыми вростками фазы, в составе которой установлены Cu, Fe, S и O, замещается гематитом; б – развитие каймы позднего пирита по халькопириту; в – развитие каймы позднего пирита по дигениту; г – халькопирит пластинчатыми вростками сфалерита замещается гематитом. В краевой части зерна видны выделения галенита.

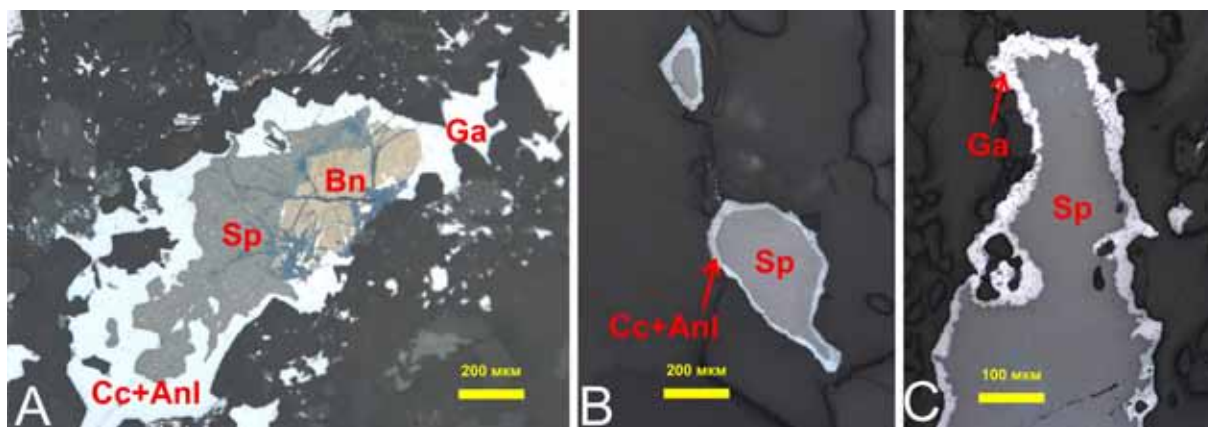


Рис. 7. Взаимоотношения сульфидных минералов в кварц-карбонатных жилах.

а – развитие каймы галенита, затем каймы халькозина и анилита по сфалериту и борниту; б – развитие каймы халькозина и анилита по сфалериту; с – развитие каймы галенита по сфалериту.

В кварцевых метасоматитах с халькозиновой минерализацией выявляется следующая последовательность отложения минералов: пирит I → халькозин (анилит) → борнит → дигенит + ярроут («остающийся голубым» ковеллин) → пирит II → гематит + ковеллин.

В кварц-карбонатных жилах последовательность минералообразования представляется следующей: сфалерит с эмульсионной вкрапленностью борнита I, редко халькопирита → галенит → борнит II → халькозин (анилит) → дигенит + борнит III + ярроут и спионкоит («остающийся голубым» ковеллин) → ковеллин.

Что касается кварц-баритовых жил, имеющих данные для определения последовательности минералообразования недостаточно, но намечаются три гидротермальные стадии: первая – пиритовая, вторая – полиметаллическая (халькопирит, галенит), третья – дигенит, борнит и спионкоит, а при гипергенезе развивались ковеллин и гематит.

Гидротермалиты Усть-Понойской структуры содержат повышенное содержание серебра [6]. Наиболее высокое содержание характерно для кварц-карбонатных жил: по 9 пробам пределы колебания 4 – 27 г/т, в среднем 11.9 г/т. В кварцевых метасоматитах (15 проб) среднее содержание серебра 1.32 г/т, максимальное 3 г/т, в кварц-баритовых жилах до 5 г/т (3 пробы). Целенаправленные поиски серебросодержащих фаз выполнены на микроанализаторе САМЕСА Л.И. Полежаевой, установлены две основные формы концентрации серебра:

1 – изоморфная примесь серебра в сульфидах, в первую очередь в сульфидах меди. Наиболее высокое содержание примеси серебра установлено в минерале группы ковеллина – до 13%. Серебросодержащий ковеллин (точнее, ярроут) – поздний гипергенный – образует оторочки вокруг зерен галенита, халькозина, дигенита, редко образует вроски в халькозине и галените. Размер выделений менее 10 мкм, поэтому точный химический анализ минерала невозможен. Проанализировано наиболее крупное выделение в виде каймы зерна галенита, где в двух точках анализа установлено 5 и 13 % Ag. В халькозине из кварц-карбонатных жил содержание изоморфной примеси серебра – до 0.54%, из кварцевых метасоматитов – до 0.12%; такой же уровень содержания выявлен в анилите и дигените. Максимальное содержание серебра в галените – 0.17%, в сфалерите – 0.07%.

2 – выделения металлического серебра по трещинам в халькозине. Мощность таких выделений по трещинам не более нескольких микрон, поэтому выполнен только качественный анализ состава фазы с помощью микрозонда. Появление такого серебра связывается с перераспределением металла из изоморфных примесей при гипергенных преобразованиях руд [6].

Примесь золота установлена в составе халькопирита 0.19% из кварцевых метасоматитов с халькопиритовой минерализацией (табл. 6), а также в одном из галенитов из кварц-карбонатных жил 0.1% (табл. 7).

Халькопирит с примесью золота установлен в одном из рудопроявлений на побережье к северу от устья р. Русинги. В долине р. Русинги известен ряд проявлений сходной халькопиритовой минерализации (рис. 2). С учётом того, что в оруденелых зонах содержание халькопирита составляет ~ 2%, золота в халькопирите – 0.19%, уровень содержания золота в породе может достигать десятков грамм на тонну. Требуются дополнительные исследования золотоносности кварцевых метасоматитов.

Таблица 7. Химический состав сфалерита и галенита.

Минерал	№ пп	№ пробы	Тип жилы	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ag	Au	As	Bi	Sb	S	Se
Галенит	1	Б-244	Q	0.133	н/о	н/о	1.182	0.050	0.038	83.960	0.019	-	0.033	н/о	16.083	0.048	101.55
	2	Б-50	Q-Bar	0.009	0.020	н/о	0.043	н/о	0.018	85.598	н/о	0.032	-	н/о	13.590	н/о	99.31
	3	Б-50	Q-Bar	0.000	н/о	0.018	0.021	н/о	0.104	87.007	н/о	0.021	-	н/о	13.422	н/о	100.60
	4	Б-265/1	Q-Car	0.104	-	0.000	0.752	0.044	н/о	85.505	н/о	0.000	н/о	н/о	13.781	н/о	100.19
	5	Б-32/2	Q-Car	н/о	-	-	0.128	0.038	0.113	86.622	0.170	0.097	-	0.037	13.312	0.061	100.58
	6	Б-32/3	Q-Car	н/о	-	-	0.111	0.049	0.056	87.286	н/о	н/о	-	0.093	13.390	н/о	100.99
Сфалерит	7	Б-244	Q	0.124	-	-	0.115	66.094	0.600	-	0.034	-	0.035	0.088	33.697	н/о	100.79
	8	Б-32/2	Q-Car	2.470	-	-	7.229	57.980	0.000	0.035	0.000	-	-	0.000	33.004	-	100.72
	9	Б-32/3	Q-Car	2.660	-	-	5.059	59.476	0.139	0.094	н/о	н/о	-	0.058	30.537	н/о	98.03
	10	Б-265/1	Q-Car	1.177	-	-	0.354	63.963	0.512	0.744	0.068	-	0.017	0.029	32.207	н/о	99.07
	11	Б-32/5	Q-Car	0.082	0.029	н/о	0.306	67.352	0.260	н/о	н/о	-	0.088	н/о	33.985	н/о	102.11
	12	Б-32/5	Q-Car	5,737	0.029	н/о	н/о	60.426	0.390	н/о	н/о	-	0.133	н/о	32.465	н/о	99.18

Примечание: 1 – $(\text{Pb}_{0.975}\text{Cu}_{0.002}\text{Co}_{0.001})_{0.978}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 2 - (\text{Pb}_{1.003}\text{Cd}_{0.002}\text{Cu}_{0.001}\text{Ni}_{0.001})_{1.007}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 3 - (\text{Pb}_{0.960}\text{Cu}_{0.027}\text{Fe}_{0.004}\text{Zn}_{0.001})_{0.992}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 4 - (\text{Pb}_{1.005}\text{Cu}_{0.005}\text{Ag}_{0.004}\text{Cd}_{0.002}\text{Au}_{0.001})_{1.017}\text{S}_{0.998}$
 $\text{Se}_{0.002})_{1.000}^{*} \cdot 5 - (\text{Pb}_{1.007}\text{Cu}_{0.004}\text{Zn}_{0.002}\text{Cd}_{0.001})_{1.014}\text{S}_{0.998}^{*} \cdot 6 - (\text{Pb}_{0.998}\text{Se}_{0.002})_{1.000}^{*} \cdot 7 - 9 - \text{сфалерит с эмульсионной вкрапленностью борнита, халькопирита, дигенита: } 7 - (\text{Zn}_{0.110}\text{Cu}_{0.862}\text{Fe}_{0.043})_{1.015}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 8 - (\text{Zn}_{0.955}\text{Cu}_{0.084}\text{Fe}_{0.050}\text{Cd}_{0.001})_{1.090}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 9 - (\text{Zn}_{0.974}\text{Fe}_{0.021}\text{Cu}_{0.005}\text{Cd}_{0.004}\text{Pb}_{0.003}\text{Ag}_{0.001})_{1.008}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 10 - \text{анизотропный сфалерит (?) } (\text{Zn}_{0.972}\text{Cu}_{0.005}\text{Cd}_{0.002}\text{Fe}_{0.002})_{0.980}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 11 - (\text{Zn}_{0.913}\text{Fe}_{0.104}\text{Cd}_{0.003})_{1.020}\text{S}_{1.000}^{*} \cdot 12 - \text{сфалерит с эмульсионной вкрапленностью борнита } (\text{Zn}_{0.961}\text{Cd}_{0.005}\text{Fe}_{0.002}\text{Cu}_{0.002})_{0.970}\text{S}_{0.999}\text{Sb}_{0.001})_{1.000}^{*}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белянкин Д.С., Влодавец В.И. Геологическое исследование в окрестностях селения Поной на восточном берегу Кольского п-ова // Изв. геохим. секции кружка металлургов и химиков. 1924. Вып. 1.
2. Белянкин Д.С., Лупанова Н.П. Горные породы и полезные ископаемые окрестностей селения Поной // Тр. Арктического института. 1934. Т. 13.
3. Борисов А.Е. К проблеме строения и стратиграфии карельских образований Усть-Понойского района на Кольском п-ове // Геология и история формирования докембрийских структур Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1984. С. 8-15.
4. Ветрин В.Р. К минералогии и генезису гидротермальных жил северо-восточного побережья Кольского п-ова // Матер. по геологии и металлогении Кольского полуострова. Вып. 4. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1972. С. 158-163.
5. Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // Докл. АН. 1997. Т. 356. № 5. С. 657-661.
6. Калинин А.А. Минералогия проявлений серебра в северо-восточной части Балтийского щита. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1991. 47 с.
7. Петров В.П., Волошина З.М., Реженева С.А. Метаморфизм осадочно-вулканогенных образований Усть-Понойской структуры, Кольский полуостров // Метаморфизм и метаморфогенное рудообразование раннего докембрия. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1984. С. 69-78.
8. Ушаков И.Ф. Земля Кольская. Мурманск: Мурманское кн. изд-во, 1972. 672 с.
9. Федотова М.Г. Каледонская жильная минерализация Мурманского и Беломорского побережий Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1990. 32 с.
10. Goble R.J. Copper sulphides from Alberta: yarrowite Cu_9S_8 and spionlopitite $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ // Canad. Mineral. 1980. V. 18. Pt. 4. P. 511-518.
11. Morimoto N., Koto K. Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite // Amer. Miner. 1970. V. 55. P. 110-117.

МИНЕРАЛЬНАЯ ФАЗА Cu_2Zn В ВУЛКАНИТАХ ИМАНДРА-ВАРЗУГСКОЙ ЗОНЫ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А.
Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, karpov@geoksc.apatity.ru

Cu_2Zn MINERAL PHASE IN VOLCANITES OF THE IMANDRA-VARZUGA ZONE, KOLA PENINSULA

Karpov S.M., Voloshin A.V., Savchenko E.E., Selivanova E.A.
Geological Institute KSC RAS, Apatity, karpov@geoksc.apatity.ru

Cu_2Zn mineral phase has been found in the Precambrian rocks of the Imandra-Varzuga structural zone for the first time. Provided below are results of analysis of its properties. The mineral phase has been compared with the ones and minerals of similar composition. It is chemically and structurally identical to the synthetic α -phase of Cu_2Zn brass, its chemical isotopes in rocks of different age, genesis of other world regions and a phase from the Moon samples.

Первое сообщение в литературе о природном соединении меди и цинка из меднопорфирового месторождения на севере Чили привёл А.Х. Кларк в 1970 г. [21]. При изучении лунного грунта, доставленного аппаратами «Апполон-11» и «Апполон-12», среди металлических частиц в лунных базальтах была описана минеральная фаза Cu_2Zn [18]. В земных породах минеральные фазы Cu-Zn установлены в породах различного состава и происхождения: гидротермальных и гидротермально-метасоматических образованиях Урала [1, 13, 14], Закавказья [3, 4], Средней Азии [19], Китая [23, 25]; олигоценых лавах андезито-базальтов севера Русской платформы [6, 7]; пикритовых порфиритах и габбро-долеритах трапповой формации Сибири [15, 16]; ультраосновных породах Китая [26]; кимберлитах Якутии [10]. Фаза также встречалась в виде металлических плёнок на кристаллах алмазов Тимана и Архангельской провинции [11, 12], в современных океанических осадках и изменённых породах гидротермальных систем Срединно-Атлантического хребта и Восточно-Тихоокеанского поднятия [2, 5, 20].

Химические составы интерметаллических соединений системы Cu-Zn варьируют в широких пределах от Cu_3Zn до CuZn_2 . В составе фаз отмечаются примеси Fe, Au, Ag и др. В официальном списке Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (CNMNC-IMA) фигурируют два утверждённых самостоятельных минеральных вида: данбаит (danbaite) – CuZn_2 и чжанхенит (zhanghengite) – CuZn , найденных в месторождениях Китая [26] и в метеорите [24]. Три минерала в списке опубликованы без утверждения комиссией CNMNC-IMA: латунь (brass) – Cu_2Zn [15], тонгксинит (tongxinite) – Cu_2Zn [23] и цинккуперит (zincopperite) – Cu_7Zn_4 [25]. Данные по перечисленным минералам и фазам в сравнении с нашими данными приведены в табл. 1.

Таблица 1. Таблица минеральных видов и минеральных фаз Cu-Zn.

Минеральный вид, минеральная фаза	Формула	Данные по структуре		Породы, география	Источник
		Пр. гр.	a, Å		
Минеральная фаза	Cu_2Zn	$Fm\bar{3}m$	3.686	Миндалевидные диабазы	Наши данные
			3.68	Лунный базальт	[18]
			3.696	Синтетический сплав	[22]
			3.68-3.70	Au месторождения, Урал; цеолититы, Грузия.	[13, 14]
Латунь	Cu_2Zn	$Fm\bar{3}m$	3.69-3.65	Габбро-долериты, Сибирь	[15]
Тонгксинит	Cu_2Zn		7.735	Au-Cu-Mo месторождения, Китай	[23]
Данбаит	CuZn_2		7.7615	Cu-Ni месторождение, Китай	[26]
Чжанхенит	CuZn	$Im\bar{3}m$	2.95	Метеорит, Китай.	[24]
Цинккуперит	Cu_7Zn_4			Cu месторождение, Китай.	[25]

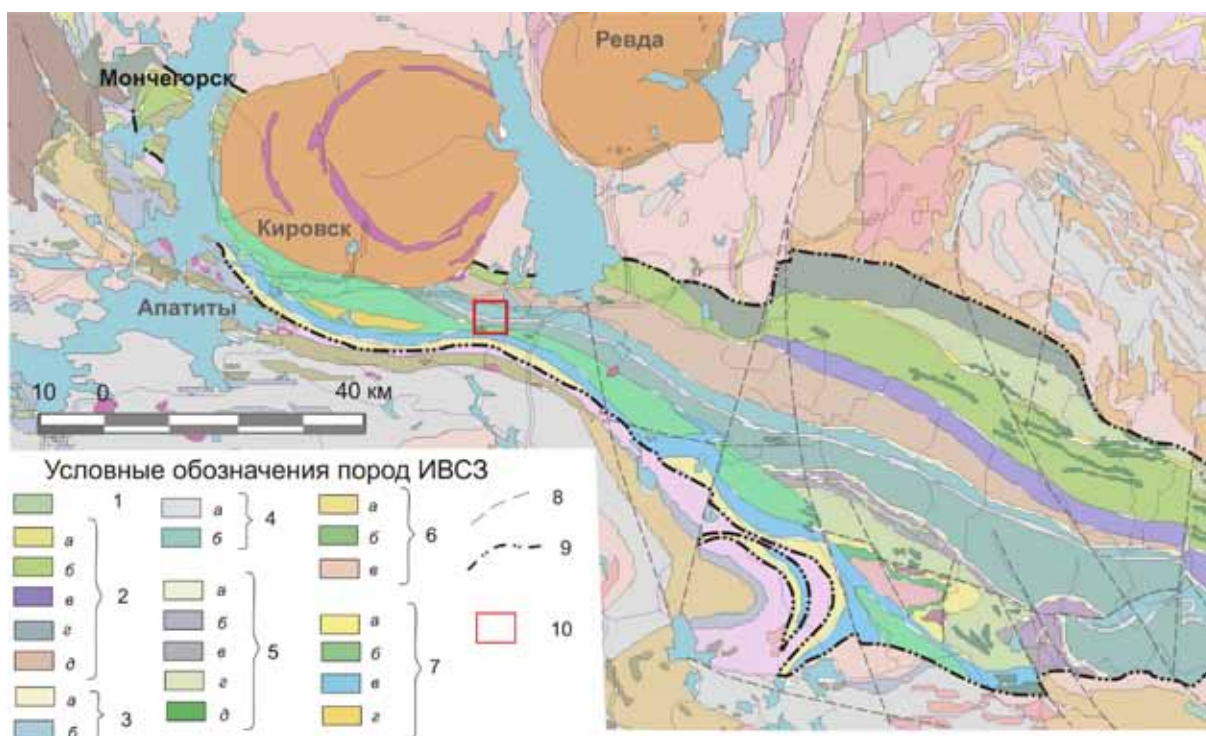


Рис. 1. Схема геологического строения Имандра-Варзугской структурной зоны (ИВСЗ) [17] (с упрощениями).

1 – **кукшинская свита**: основные эффузивы. 2 – **сейдореченская свита**: а) осадочные породы; б) вулканы основного состава; в) базальты; г) интрузии ультраосновных-основных пород; д) кислые вулканы. 3 – **полисарская свита**: а) осадочные породы; б) эффузивы основного состава и их туфы. 4 – **умбинская свита**: а) осадочные породы; б) эффузивы основного и среднего состава, туфы. 5 – **ильмозёрская свита**: а) кварциты; б) известняки, доломиты; в) филлиты; г) диабазы, туфы, туфобрекчии; д) габбро, пироксениты. 6 – **панареченская серия**: а) осадочные породы; б) эффузивы основного состава с прослоями туфов; в) кислые вулканы. 7 – **томингская серия**: а) филлиты, туфосланцы; б) базальты и углеродистые сланцы; в) андезитовые и базальтовые порфиры, туфы, сланцы; г) Соустовский массив нефелиновых сиенитов. 8 – разрывные нарушения. 9 – граница ИВСЗ; 10 – участок «33 км».

Минеральная фаза Cu_2Zn установлена нами в миндалевидных диабазах Имандра-Варзугской структурной зоны (ИВСЗ) в пределах медного рудопроявления «33 км» [9]. Участок расположен в западной части ИВСЗ (рис. 1). Медная минерализация локализована в лежащем боку эффузивов на контакте с туфогенно-осадочными породами и представлена сульфидами, сульфатами и карбонатами меди. Минералы меди приурочены к миндалинам и прожилкам, которые выполнены кальцитом, эпидотом и альбитом.



Рис. 2. Обнажение миндалевидных диабазов. Стрелками обозначены места отбора минералогических проб.

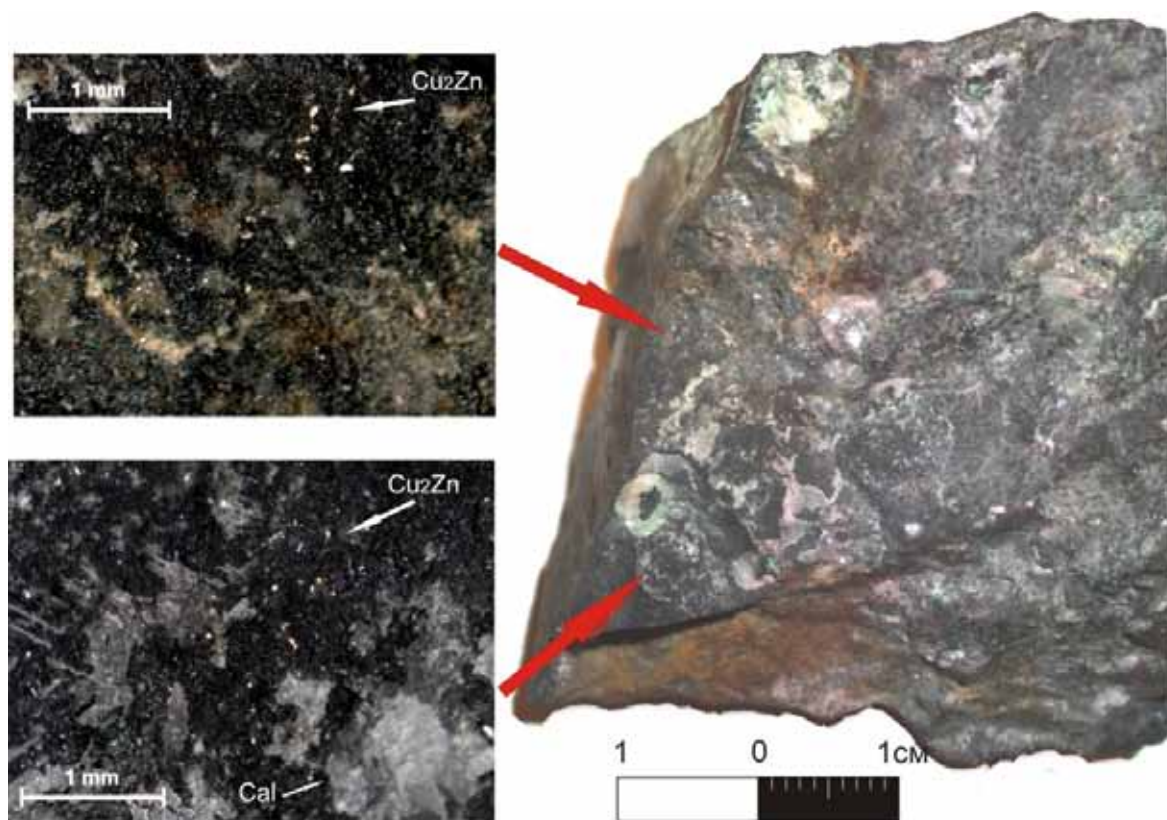


Рис. 3. Выделения минеральной фазы Cu_2Zn в образце миндалевидного диабаза. Снимки слева: темное – силикаты, светло-серое – кальцит. На снимке справа отчетливо видны миндалины, выполненные кальцитом и сульфидами меди в центре.

Таблица 2. Сравнение порошковых рентгенограмм минеральных видов и минеральных фаз Cu-Zn.

Минеральная фаза Cu ₂ Zn										Тонгксинит Cu ₂ Zn			Данбаит CuZn ₂			Чжанхенит CuZn		
Наши данные		[21]		[13, 14]		[15]		hkl		[23]			[26]			[24]		
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å		hkl	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl
10	2.129	100	2.1337	10	2.133	10	2.138		111	80	2.153	320	5	2.355	311			
										100	2.101	321	4	2.157	320			
3	1.842	38	1.8478	7	1.851	4ш.	1.853	200	410, 322	70	1.849		10	2.080	321	100	2.089	101
										70	1.815	330						
													3	1.590	422			
																50	1.470	200
													4	1.373	440			
2	1.303	17	1.3067	10	1.309	3ш.	1.303	220										
													3	1.226	620			
													3	1.215	621, 540, 543			
																80	1.201	112
													3	1.160	630, 642			
2	1.111	15	1.1144	10	1.113	4ш.	1.113	311										
		5	1.0670	7	1.066	3ш.	1.065	222								60	1.044	202
Пр. гр. Fm3m										Пр. гр. Im3m								
a = 3.686(1)Å		a = 3.6961(1)Å		a = 3.69(1)Å		a = 3.69(3)Å				a = 7.735Å			a = 7.7615Å			a = 2,952Å		

В диабазах наблюдается равномерная вкрапленность магнетита. Выделения минеральной фазы Cu_2Zn выявлены в нескольких образцах из нижней части зоны минерализации (рис. 2). Зёрна минеральной фазы Cu_2Zn находятся среди силикатов, иногда концентрируются на плоскостях поздних прожилков, выполненных кальцитом. Срастаний минеральной фазы Cu_2Zn с основными рудными минералами (оксидами железа и сульфидами меди) не отмечено. Мелкие индивидуализированные зёрна размером менее 0.1 мм имеют уплощённую неправильную форму с неровными изрезанными границами. При воздействии стальной иглой зёрна расщепляются на тонкие ковкие чешуйки. Под микроскопом в косом освещении выделения фазы обладают сильным блеском, жёлтым золотистым цветом (рис. 3, снимки слева).

Выполнена рентгенофазовая диагностика минеральной фазы Cu_2Zn . Линии на порошковой рентгенограмме хорошо индицируются в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (табл. 2), что указывает на принадлежность фазы к структурному типу меди со статистическим расположением атомов в позициях структуры. Расчётный параметр элементарной ячейки ($a_0 = 3.686\text{\AA}$) близок к параметру синтетического аналога α -фазы системы Cu-Zn, содержащей 36.45 % Zn ($a_0 = 3.696\text{\AA}$) [22], а также «цинкистой меди» из гидротермальных золоторудных месторождений Южного Урала [13, 14], «латуни» из габбро-долеритов Вилуйской синеклизы ($a_0 = 3.69\text{\AA}$) [15] и фазе Cu_2Zn из лунных базальтов [18] (табл. 2).

В отражённом свете минеральная фаза Cu_2Zn изотропна, имеет высокое отражение, жёлтый цвет, видимые включения отсутствуют. Исследования на сканирующем электронном микроскопе Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Roentec показали, что минерал обладает внутрифазовой и фазовой однородностью (рис. 4). Содержания основных компонентов Cu и Zn варьируют в незначительных пределах, отмечаются примеси Fe и Ni (табл. 3). Кристаллохимическая формула соединения – $\text{Cu}_{2.6}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{0.04}$, рассчитана на объём ячейки из 4 атомов – соответствует обобщённой формуле Cu_2Zn .

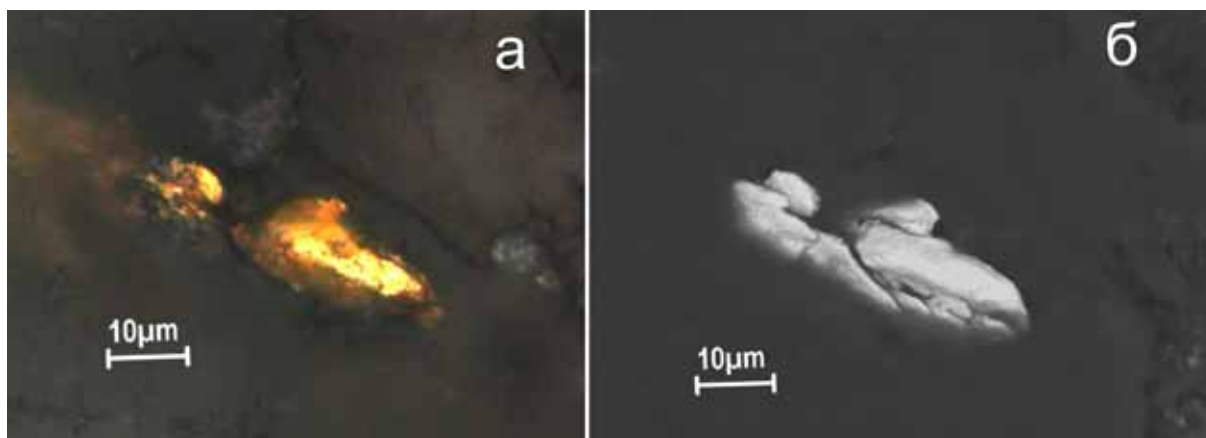


Рис. 4. Минеральная фаза Cu_2Zn в отражённом свете (а) и отражённых электронах (б).

Таблица 3. Химический состав минеральной фазы Cu_2Zn .

Элементы	1	2	3
мас. %			
Cu	65.65	65.65	65.13
Zn	33.49	33.46	33.98
Fe	0.86	0.89	0.83
Ni			0.06
Сумма	100.00	100.00	100.00
Формульные количества, Z=4			
Cu	2.648	2.648	2.627
Zn	1.313	1.311	1.332
Fe	0.040	0.041	0.038
Ni			0.002
Формула	$\text{Cu}_{2.63-2.65}\text{Zn}_{1.31-1.33}\text{Fe}_{0.04} = \text{Cu}_2\text{Zn}$		

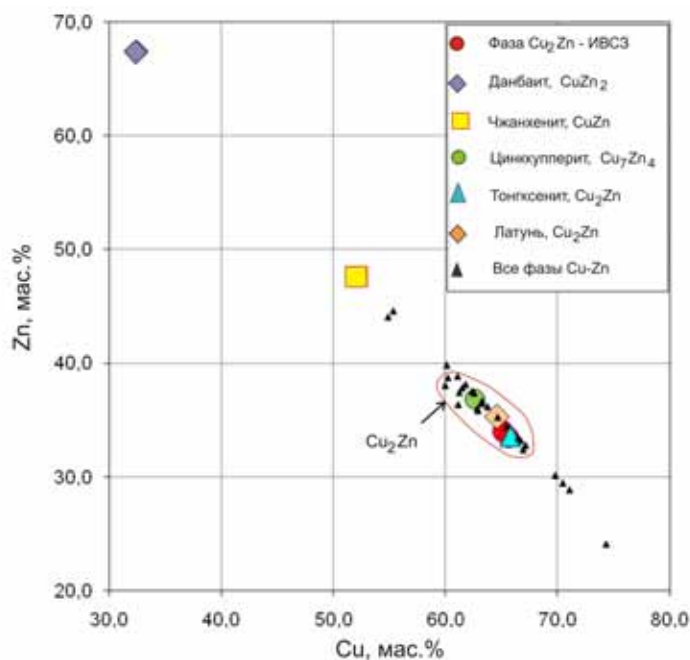


Рис. 5. Диаграмма составов природных фаз Cu-Zn.

неральная фаза Cu_2Zn из пород ИВСЗ относится к крайним членам α -твёрдого раствора латуни с областью устойчивости в широких интервалах температур от 800°C до 100°C . Идентифицировать минеральную фазу Cu_2Zn с установленным (но не утверждённым) минералом тонгсинитом [23] с близким составом невозможно из-за различий на рентгенограммах порошка. Подобные различия отличают тонгсинит и от остальных известных фаз схожего состава (табл. 2).

На диаграмме составов (рис. 5) вынесены все данные по известным природным фазам меди и цинка. Состав изученной нами минеральной фазы лежит в области составов с обобщённой формулой Cu_2Zn и близок к минералам, отмеченным в списке CNMNC-IMA: тонгсиниту [23] и латуни Cu_2Zn по А.В. Округину и др. [15].

На рис. 6 приведена бинарная диаграмма состояния меди и цинка. Минеральная фаза меди цинка из ИВСЗ лежит в области α -фазы латуни. Сплавы этой области имеют кристаллическую структуру меди. По экспериментальным данным, максимальная растворимость цинка в меди с сохранением собственной меди структуры составляет 38.3 ат. % при 454°C . (рис. 6) [8].

Параметр решётки α -твёрдого раствора с увеличением содержания цинка увеличивается с $a=3.620\text{\AA}$ при 5 ат. % Zn до $a=3.6898\text{\AA}$ при 33.56 ат. % Zn. Ми-

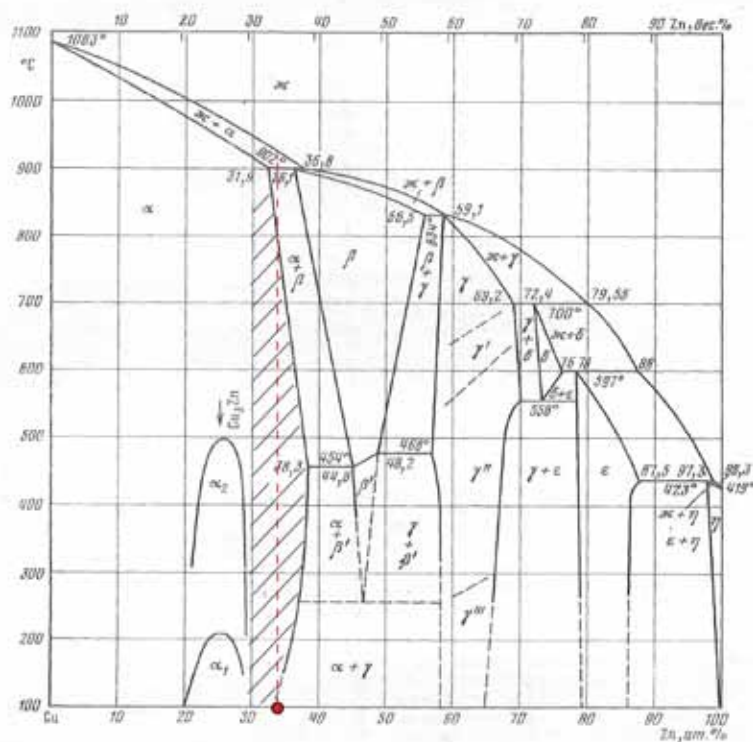


Рис. 6. Диаграмма состояния бинарной системы Cu-Zn.

Заштрихованная область – фазы состава Cu_2Zn , штриховая линия – фаза из вулканитов ИВСЗ.

Таким образом, в породах ИВСЗ впервые установлено интерметаллическое соединение меди и цинка, химически и структурно идентичное α -фазе латуни, её химическим изотипам в земных породах различного возраста, генезиса из других регионов мира и фазе из лунных образцов. Данная фаза заслуживает статуса самостоятельного минерального вида, для чего необходимо установить дополнительные характеристики её оптических, химических и физических свойств.

Вопрос о происхождении минерала остаётся открытым, поскольку для образования интерметаллических соединений и металлов необходима восстановительная обстановка с низким парциальным давлением кислорода и низкой активности серы. В нашем случае совместное нахождение минеральной фазы Cu_2Zn , сульфидов меди, оксидов железа, карбонатов и сульфатов меди, а также отсутствие минералов цинка труднообъяснимо и указывает на одновременные и различные условиях их образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимова А.В., Мохов А.В., Плотинская О.Ю. Первая находка природной латуни на Березняковском эпитептермальном золоторудном месторождении, Южный Урал // Тез. докл. междунар. научн. конф. «Фёдоровская сессия 2008». СПб: РМО, 2008. С. 238-240.
2. Арсамаков Х.И., Кругляков В.В., Марушкин А.И. Самородные металлы и интерметаллические соединения в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 1988. № 4. С. 122-126.
3. Гогишвили В.Г., Чхеидзе Р.Г., Домуховский Р.Г. Самородные металлы и интерметаллические соединения в высококремнистых цеолитах Грузии // Сообщ. АН Груз. ССР. 1980. Т. 97. № 1. С. 133-135.
4. Гогишвили В.Г., Чхеидзе Р.Г. Самородные металлы и интерметаллические соединения в гидротермально-метасоматических образованиях Закавказья // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1981. С. 30-34.
5. Давыдов М.П. Самородные металлы и интерметаллические соединения в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 5. С. 1211-1215.
6. Данилов М.А., Юшкин Н.П. Первая находка олигоценовой лавы с самородным железом на севере Русской платформы // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1430-1432.
7. Данилов М.А., Юшкин Н.П. Самородное железо и цинкистая медь из олигоценовой лавы на севере Русской платформы // Зап. ВМО. 1980. № 6. С. 700-704.
8. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
9. Зильбер М.Е. К вопросу о стратиграфии и меденосности эффузивов умбинской свиты Имандра-Варзугской зоны на Кольском полуострове // Матер. геол. и металлоген. Кольск. п-ова. Вып. 3. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1972. С. 44-50.
10. Ковальский В.В., Олейников О.Б., Махотко В.Ф. Самородные металлы и интерметаллические соединения в кимберлитовых породах Якутии // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1981. С. 105-111.
11. Криулина Г.Ю., Макеев А.Б. Металлические плёнки на поверхности и в объёме кристаллов алмаза Архангельской провинции // X междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Т. 1. М.: МГГА, 2011. С. 118.
12. Макеев А.Б., Филипов В.Н. Металлические плёнки на природных алмазах, месторождение Ичетью, Средний Тиман // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 6. С. 808-812.
13. Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева Н.Т. Цинкистая разновидность меди // Зап. ВМО. 1979. № 2. С. 212-216.
14. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.
15. Округин А.В., Олейников Б.В., Заякина Н.В. и др. Самородные металлы в траппах Сибирской платформы // Зап. ВМО. 1981. № 2. С. 186-204.
16. Олейников О.Б., Васильев Ю.Р., Махотко В.Ф. Самородные металлы и природные сплавы из пикритового порфирита севера Сибирской платформы // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1981. С. 111-114.
17. Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В. и др. Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 359 с.
18. Фрондел Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 333 с.
19. Чеботарев М. Г., Чеботарев Г.М. Самородная латунь в золото-сульфидных рудах месторождения Центральных Кызылкумов // Узб. геол. журн. Ташкент. 1990. № 3. С. 39-41.
20. Штеренберг Л.Е., Васильева Г.Л. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках северо-восточной части Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 2. С. 133-139.
21. Clark A.H., Siliteo R.H. Native Zinc and α -(Cu,Zn) from mine Dulcinea de Llamas, Copiapó, Chile // Amer. Miner. 1970. V. 55. P. 1019-1021.

22. ICDD, card 50-1333.
23. Shuai D., Zhang R., Luo M. et al. The study of natural Cu-Zn series mineral // Acta Miner. Sin. 1998. V. 18(4). P. 509-513 (in Chinese). Amer. Miner. 2000. V. 85. P. 264 (abstr.).
24. Kuiren W. Zhanghengite – a new mineral // Acta Miner. Sin. 1986. V. 6. P. 220-223 (in Chinese). Amer. Miner. 1990. V. 75. P. 244 (abstr.).
25. Xiao Y., Sun Y., Lu Y. et al. Zinccopperite – a new variety of zinc-copper intermetallic compounds discovered in a porphyry-copper deposit // Acta Geol. Sin. 1998. V. 72(3). P. 308-313 (in Chinese). Amer. Miner. 1999. V. 84. P. 992. (abstr.).
26. Suqin Y., Wenying W., Jinding L. et al. A study on danbaite // Chinese Sci.Bull. Kexue Tongbao. 1982. V. 27(22). P. 1383-1386 (in Chinese). Amer. Miner. 1984. V. 69. P. 566. (abstr.).

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Cu-Fe-S В МЕДНО-КОЛЧЕДАНЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЯХ ИМАНДРА-ВАРЗУГСКОЙ ЗОНЫ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А.
Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, karpov@geoksc.apatity.ru

MINERAL PHASES OF THE Cu-Fe-S SYSTEM IN THE CHALCOPYRITE LOCALITIES OF THE IMANDRA-VARZUGA ZONE, KOLA PENINSULA

Karpov S.M., Voloshin A.V., Savchenko E.E., Selivanova E.A.
Geological Institute KSC RAS, Apatity, karpov@geoksc.apatity.ru

The mineral composition of the chalcopryrite localities of the «33rd km» and «Izvestkovy karjer» («Limey quarry») in the Imandra-Varzuga structural zone is represented by a wide spectrum of the Cu-Fe-S system minerals to follow: bornite, digenite, chalcocite, covellite, chalcopryrite and the «CuI» mineral phase. Among the hypergenesis minerals malachite, brochantite and cyanotrichite have been defined. Extractions of primary ore minerals represent polymineral aggregates with typical structures, which testify to their genesis under high pressure.

Медно-колчеданные проявления в Имандра-Варзугской структурной зоне (ИВСЗ) были выявлены в результате геолого-разведочных работ производственными и научными организациями в период 1930-1990 гг. Рудопроявления приурочены к определенному стратиграфическому уровню ИВСЗ – умбинским вулканитам, образуя полосу протяженностью до 150 км [1, 3, 8] (рис. 1). По минеральному составу рудопроявления подразделяются на две группы: сульфидные и сульфидно-оксидные. Вещественный состав рудопроявлений был изучен слабо. Минеральный состав рудопроявлений сульфидно-оксидного типа представлен, главным образом, медью, купритом, малахитом и азуритом. При изучении представительных образцов из медных проявлений «Полисарские горы» и «Среднеюзинское» [11] впервые установлено серебро в виде включений в куприте, более крупные зерна серебра отмечены на границе куприта и силикатов. Задачей наших исследований являлось изучение вещественного состава медных проявлений с ведущей ролью сульфидов, установление минеральных фаз благородных металлов. Объектами исследований были определены рудопроявления «33 км» и «Известковый карьер», которые находятся в западной части полосы развития умбинских вулканитов (рис. 1).

На рудопроявлении «33 км» зона минерализации локализована в контактовой части миндалевидных диабазов с туфогенно-осадочными породами (рис. 2). Оруденение мощностью около 10-20 м прослежено по простиранию на 50 м, с содержанием Cu от 0.1 до 0.46 % [8]. Минерализация представлена в виде гнездовых выделений с приуроченностью рудных минералов к миндалинам и прожилкам, выполненным кальцитом, эпидотом и альбитом. По мере удаления от контакта количество миндалинов, степень изменения вмещающих пород и интенсивность минерализации уменьшается. По данным Зильбера М.Е. (1959) рудные минералы представлены халькозином, борнитом и «медной зеленью», самородная медь отмечена лишь в скв. № 5 в виде единичных чешуек. Соколова В.Н. по результатам работ 1967 г. в список рудных минералов ввела медь, ковеллин и куприт. Кроме минералов меди в породе присутствуют магнетит, титанит и гематит. По мнению этих геологов, рудная минерализация рудопроявления «№ 33 км» аналогична таковой на участке «Известковый карьер». Медная минерализация «Известкового карьера» приурочена к контактовой зоне умбинских диабазов и карбонатных пород. Оруденение с перерывами прослеживается вдоль

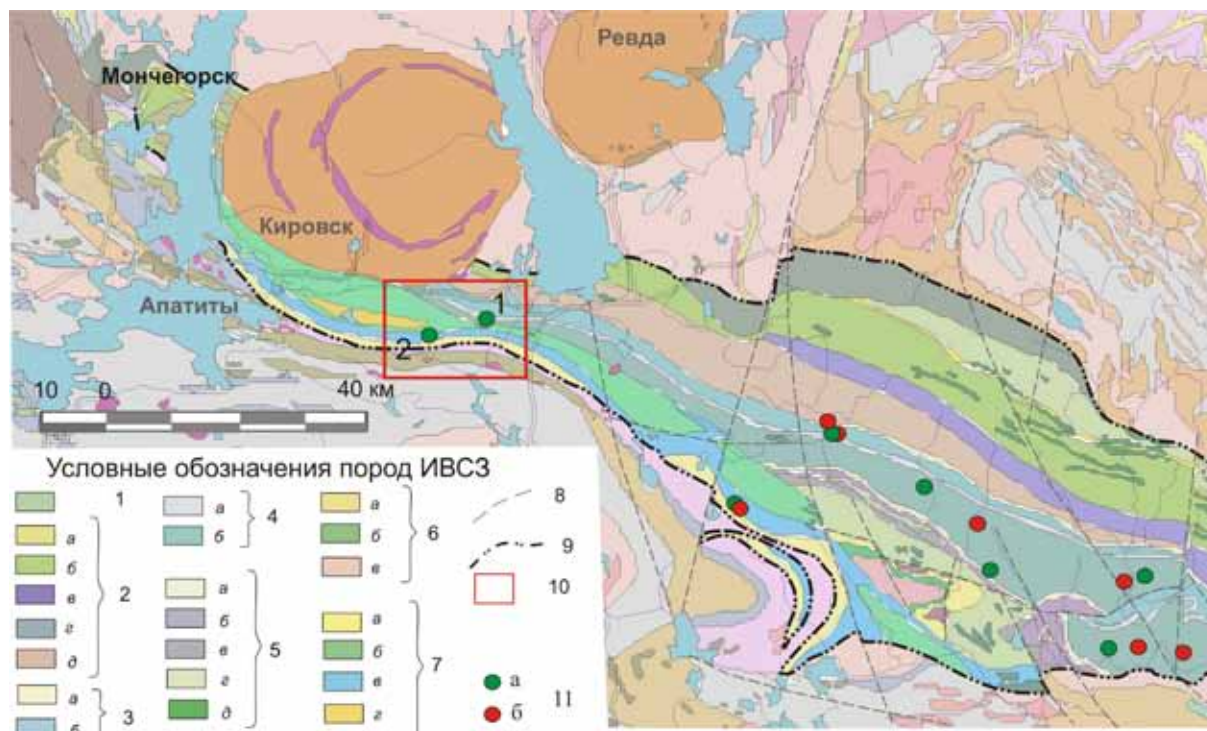


Рис.1 Схема геологического строения ИВСЗ с проявлениями медно-колчеданных руд.

По В.И. Пожиленко и др. [9] с упрощением.

1 – *кудиинская свита*: основные эффузивы. 2 – *сейдореченская свита*: а) осадочные породы; б) вулканы основного состава; в) базальты; г) интрузии ультраосновных-основных пород; д) кислые вулканы. 3 – *полисарская свита*: а) осадочные породы; б) эффузивы основного состава и их туфы. 4 – *умбинская свита*: а) осадочные породы; б) эффузивы основного и среднего состава, туфы. 5 – *ильмозерская свита*: а) кварциты; б) известняки, доломиты; в) филлиты; г) диабазы, туфы, туфобрекчии; д) габбро, пироксениты. 6 – *панареченская серия*: а) осадочные породы; б) эффузивы основного состава с прослоями туфов; в) кислые вулканы. 7 – *томинская серия*: а) филлиты, туфосланцы; б) базальты и углеродистые сланцы; в) андезитовые и базальтовые порфириты, туфы, сланцы; г) Соустовский массив нефелиновых сиенитов. 8 – разрывные нарушения. 9 – граница ИВСЗ; 10 – участки: 1 – «33 км»; 2 – «Известковый карьер». 11 – рудопроявления меди: а) с сульфидной минерализацией, б) с сульфид-оксидной.

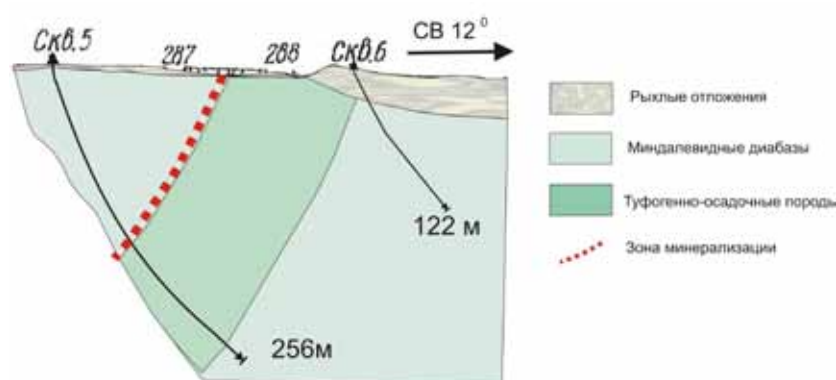


Рис.2. Схематический разрез по участку «33 км» по Зильбер [8] с упрощением.

вскрытой части карьера, образуя линзообразной формы тела размером до 5-10 м, при мощности до 1 м. В зоне контакта эффузивы карбонатизированы, отмечаются многочисленные тонкие прожилки кварц – альбит – карбонатного состава. Медная минерализация полосчато-вкрапленного типа.

Изучение рудных минералов в аншлифах проводилось на оптическом микроскопе Axioplan и на сканирующем

электронном микроскопе LEO-1450 (СЭМ LEO-1450), с оценкой состава фаз с помощью энергодисперсионной приставки Röntec. СЭМ LEO-1450 был также использован для получения изображений участков полированных шлифов в обратно-рассеянных электронах. При размере однородных участков индивидов более 20 мкм химический состав минералов определялся на волнодисперсионном электронно-зондовом микроанализаторе MS-46 Cameca. Диагностика карбонатов и сульфатов меди осуществлялась рентгенофазовым анализом. Из существующих минералов в системе Cu-Fe-S в медно-колчеданных рудопроявлениях ИВСЗ установлено 6 минералов и минеральных фаз (табл. 1). Минеральный состав рудопроявлений представлен: сульфидами - борнитом, дигенитом, халькозином, ковеллином, халькопиритом и минеральной

фазой Mph «Cu1». Рентгенофазовым анализом установлены карбонаты и сульфаты меди - малахит, брошантит, цианотрихит (аналитик Е.А. Селиванова). В ассоциации с сульфидами выявлен интерметаллид Cu_2Zn , исследованию которого посвящена отдельная работа. Дигенит и цианотрихит впервые обнаружены в породах Имандра-Варзугской структурной зоны.

Таблица 1. Минералы и минеральные фазы системы Cu-Fe-S в рудопрооявлениях Имандра-Варзугской структурной зоны.

Минерал	Формула	Минерал, минеральная фаза	Формула
Халькозин	Cu_2S	Нукундамит	$\text{Cu}_{3.4}\text{Fe}_{0.6}\text{S}_4$
Джарлеит	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$	Идаит	Cu_3FeS_4
Анилит	Cu_7S_4	Моихукит	$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$
Дигенит	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$	Фукучилит	Cu_3FeS_8
Роксбаит	$\text{Cu}_{1.78}\text{S}$	Халькопирит	CuFeS_2
Джирит,	$\text{Cu}_{8.5}\text{S}_5$	Хейкокит	$\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$
Спионкопит	$\text{Cu}_{1.32}\text{S}$	Кубанит	CuFe_2S_3
Яровит	$\text{Cu}_{1.2}\text{S}$	Изокубанит	CuFe_2S_3
Ковеллин	CuS	Талнахит	$\text{Cu}_9(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_{16}$
Борнит	Cu_5FeS_4	Mph «Cu1»	$\text{Cu}_{1.58-2.34}\text{Fe}_{0.44-0.66}\text{S}_2$

Примечание. Жирным шрифтом выделены минералы, установленные в рудопрооявлениях ИВСЗ.

Борнит является обычным минералом медных рудопрооявлений ИВСЗ и находится в тесном сростании с дигенитом и халькозином, образуя с ними характерные структуры распада твердого раствора в виде неправильной формы выделений (рис. 3) и мирмекитоподобных сростаний (рис. 4). Зерна полифазных агрегатов по контакту с нерудными минералами окаймлены тонкой зоной дигенит-халькозинового состава. Ковеллин здесь является поздним минералом, развивающимся по микротрещинам спайности в дигените в виде мелких дендритовидных и пластинчатых зёрен. При окислении полифазных агрегатов образуются псевдоморфозы, состоящие из карбонатов, реже сульфатов меди, ковеллина, тонкой смеси ковеллин- халькозин-дигенитового состава.

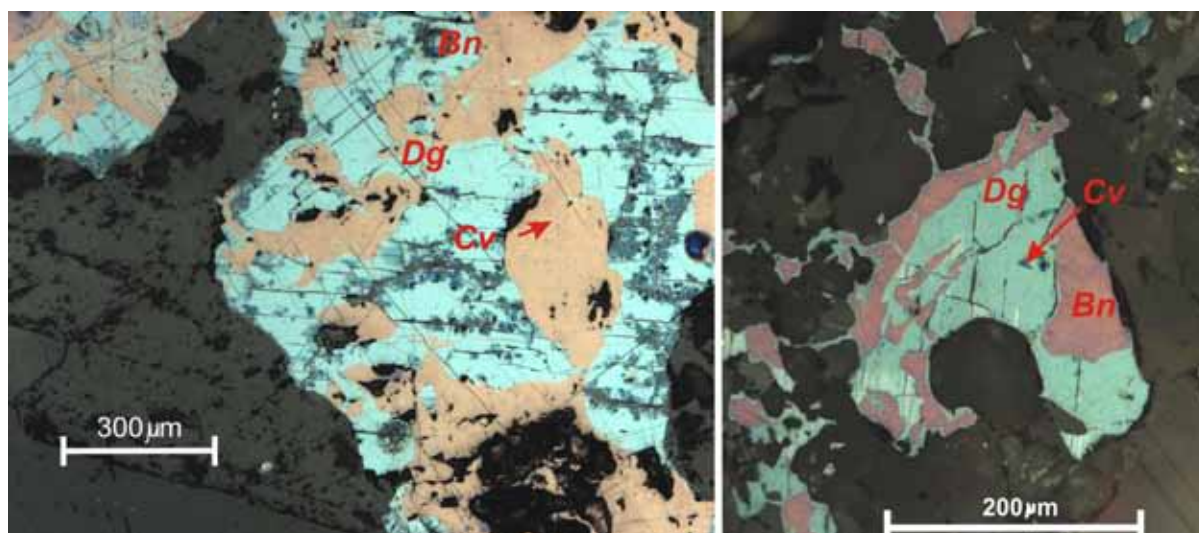


Рис. 3. Полифазные агрегаты борнита (Bn), дигенита (Dg) и ковеллина (Cv). Отраженный поляризованный свет.

Халькопирит обособленных зерен и агрегатов не образует и наблюдается как продукт распада твердого раствора в борните в виде закономерно ориентированных пластин с характерным утонением в местах их пересечения (рис. 5).

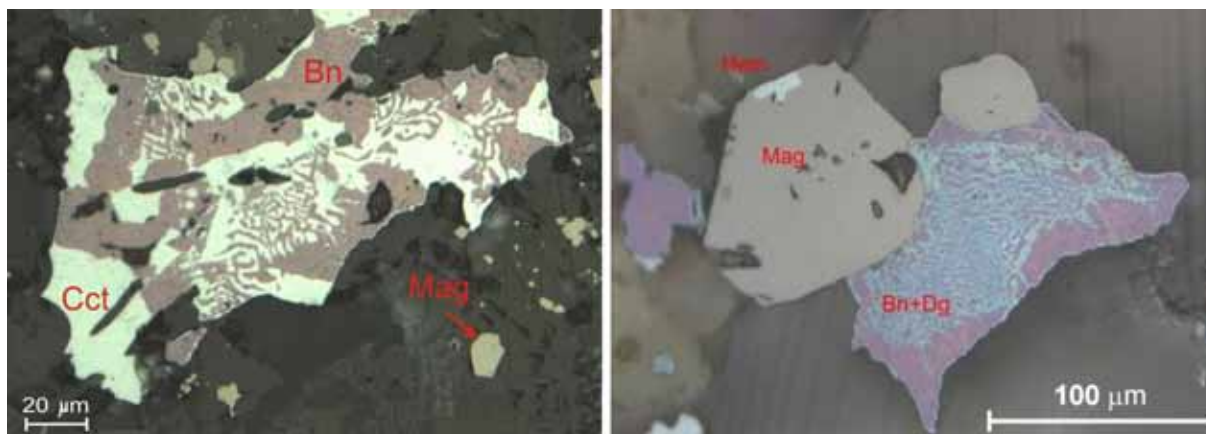


Рис. 4. Мирмекитоподобные сростания халькозина (Cct), дигенита (Dg) и борнита (Bn). Отражённый поляризованный свет. Mag – магнетит, Hem – гематит.

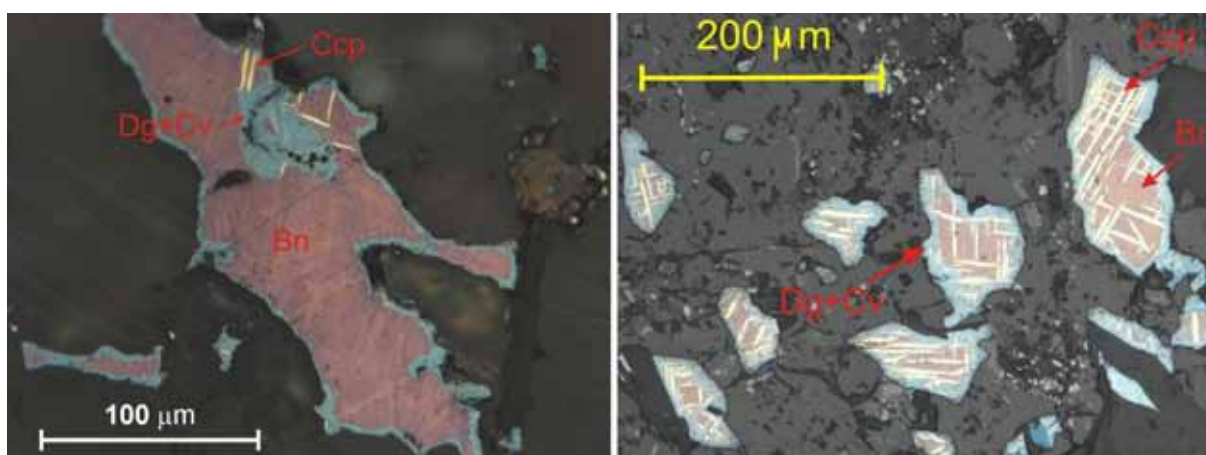


Рис. 5. Выделения халькопирита (Csp) в борните (Bn) и развитие дигенита (Dg) и позднего ковеллина (Cv) по краям полифазных агрегатов. Отражённый поляризованный свет.

В табл. 2 приведен химический состав изученных основных сульфидов меди. Состав борнита отличается от стехиометрического в сторону избытка Cu, что характерно для не распавшихся (частично распавшихся) высокотемпературных фаз – твердых растворов [4, 5, 10]. Состав дигенита отвечает стехиометрической формуле – $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, в минерале отмечена примесь Ag до 0.2% и Fe – 0.06 %. Состав халькозина, как и дигенита, близок к идеальному. В составе ковеллина устанавливается постоянная примесь Co, иногда отмечаются участки округлой формы около 1 мкм с высоким содержанием Co. В целом ковеллин характеризуется не стехиометрическим составом с отношением Cu/S до 1.2.

Одним из главных минералов медных рудопроявлений ИВСЗ, составляющего до 40% от общей массы минералов меди, является минеральная фаза, условно названная нами Mph «Cu1». Фаза образует зерна и крупные до 1.5 см вкрапленники (рис. 6). По данным рентгенофазового анализа фаза имеет халькопиритоподобную структуру. В образцах в свежем сколе минерал имеет бронзовую окраску. В отраженном поляризованном свете минерал анизотропный, имеет красновато-желтый оттенок, по отражению заметно ниже халькопирита. Минерал часто находится в сростании с ковеллином (рис. 7), отмечаются редкие включения галенита (рис. 6). Ковеллин представлен выделениями размером до 50 мкм с отчетливой спайностью и относится к более ранней генерации по сравнению с выше описанным ковеллином в борнит-дигенитовой ассоциации. Внутреннее строение агрегатов Mph «Cu1» крайне неоднородное, структура различима только в микроскопе при больших увеличениях. По внешнему облику структура представляет собой тонкую решетку ламелей трех направлений (I, II, III), закономерно ориентированных в агрегате (рис. 6, 7). Ширина ламелей составляет менее 1 мкм. Ламели в отраженном свете заметно отличаются по форме и оптическим свойствам: окраске и тональности, отражению, анизотропии. Пластины направления III являются поздними, так как пересекают ламели направлений I и II. В отраженном свете фаза III имеет светло-жёлтый цвет, отражение близкое к халькопириту и в скрещенных николях изотропна.

Таблица 2. Составы минералов системы Cu-Fe-S из рудопроявлений
Имандра-Варзугской структурной зоны, масс. %.

Элементы	Борнит		Дигенит		Ковеллин			Халькозин
Cu	63.84	65.40	78.58	78.714	69.357	70.04	53.19	79.10
Fe	10.83	10.08	0.06	0.02	0.054		1.75	0.33
Co					0.028		13.37	
Ni							0.71	
Ag			0.19					
S	25.25	24.78	21.50	22.12	30.571	29.93	30.98	20.58
Сумма	99.92	100.26	100.33	100.85	100.01	99.97	100	100
Формульные коэффициенты								
Cu	5.101	5.326	1.844	1.795	1.145	1.181	0.866	1.939
Fe	0.984	0.934	0.002		0.001		0.032	0.009
Co							0.235	
Ni							0.012	
Ag			0.003					
S	4.000	4.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

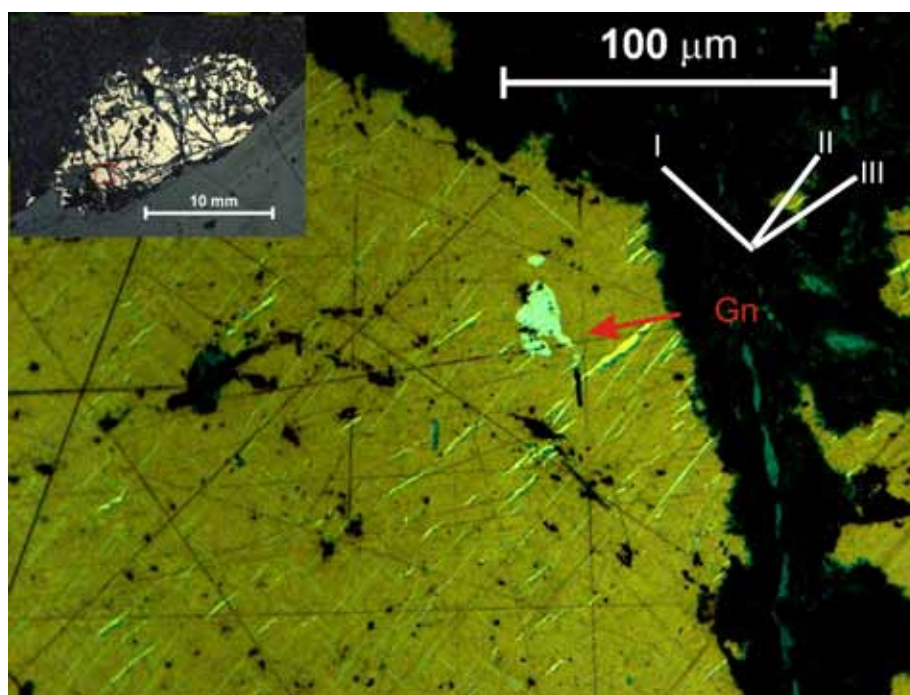


Рис. 6. Минеральная фаза Мрп «Cu1». Врезка в верхнем углу изображения – внешний вид минеральной фазы. Показаны направления трех систем ламелей – I, II и III. Отраженный поляризованный свет. Gn – включение галенита.

Для выявления особенностей внутреннего строения нами проведены детальные исследования анатомии объектов. Линейное сканирование в характеристическом излучении элементов S, Fe, Cu показало, что составы фаз (ламелей) отличаются соотношением меди и железа (рис. 8), при относительно постоянном количестве S. Наиболее темные полосы (в отраженном свете светлые) отличаются повышенным содержанием Fe и пониженным количеством Cu. Тогда как наиболее светлые ламели характеризуются обратным соотношением данных элементов. При площадной съёмке в характеристическом излучении данных элементов (рис. 9, изображения справа) заметных колебаний составов железа и меди не выявлено.

Структуры, подобные наблюдаемым для Мрп «Cu1», отмечались ранее в калийсодержащем сульфиде меди и железа с халькопиритоподобной кристаллической структурой из сульфидной минерализации

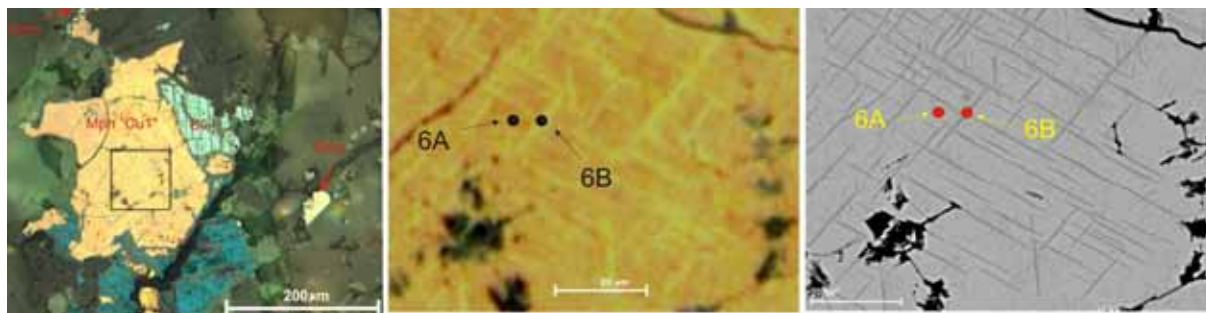


Рис. 7. Минеральная фаза Mrh «Cu1» в сростании с ковеллином (Cv). Отражённый поляризованный свет. Крайний справа – фрагмент снимка в обратно-рассеянных электронах. Точками показаны места выполнения оценочного анализа, см. табл. 3.

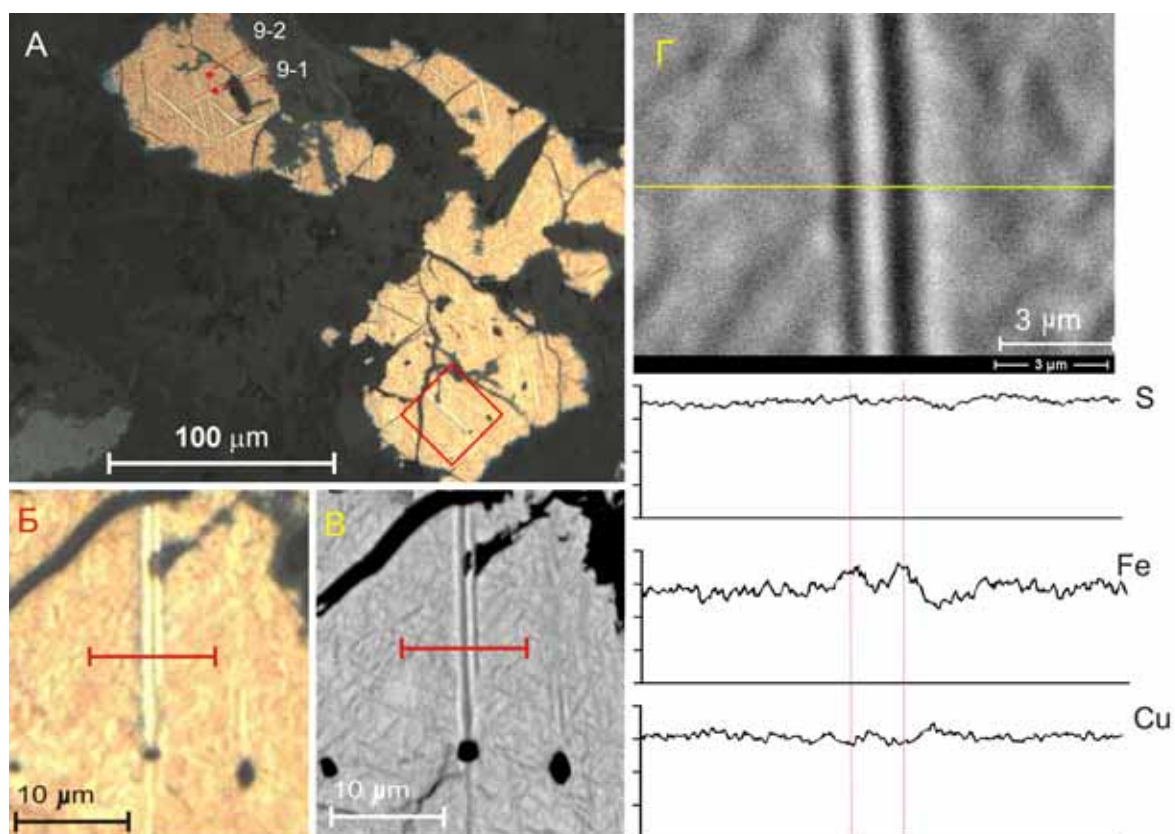


Рис. 8. Неоднородность минеральной фазы Mrh«Cu1» (снимки слева) и результаты линейного сканирования в характеристическом излучении элементов (снимки справа). Точками с номерами показаны места выполнения оценочного анализа, см. табл. 3. Изображения А, Б – в отраженном поляризованном свете; В, Г – в обратно-рассеянных электронах.

Таблица 3. Состав участков минеральной фазы «Cu1» (см. рис. 7 и 8).

№ анализа	мас. %				Формульные количества, S=2		
	Cu	Fe	S	Сумма	Cu	Fe	S
9-1	49.94	18.23	31.83	100	1.58	0.66	2
9-2	61.54	11.37	27.09	100	2.29	0.48	2
6A	62.69	10.25	27.06	100	2.34	0.44	2
6B	57.15	13.70	29.15	100	1.98	0.54	2

Хибинского массива. Для минерала характерны непостоянный химический состав и неоднородное строение и, как правило, агрегаты представляют собой сложное сростание двух и более минеральных индивидов [6, 7].

Для определения качественного состава слагающих агрегат Mrh «Cu1» минеральных фаз был проведен оценочный анализ в нескольких точках, отмеченных на рис. 7 и 8. Для всех фаз характерно высокое содержание меди и непостоянство химического состава (табл. 3). Фигуративные точки составов проанализи-

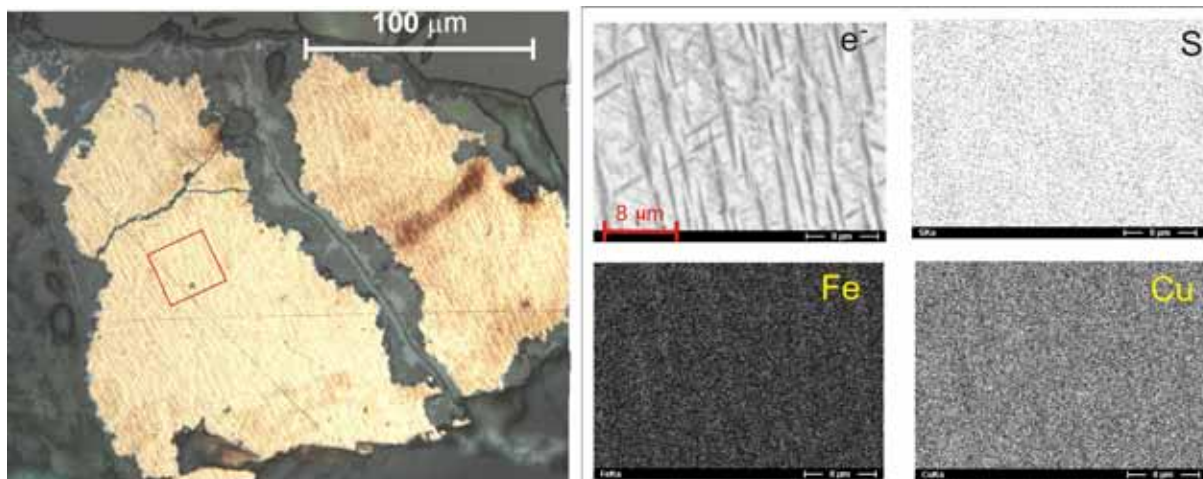


Рис. 9. Тонко-решётчатое внутренне строение минеральной фазы «Cu1». Изображение слева – в отражённом поляризованном свете, выделенная часть – область детального исследования. Снимки справа – изображения e^- в обратно-рассеянных электронах и в характеристическом излучении указанных элементов.

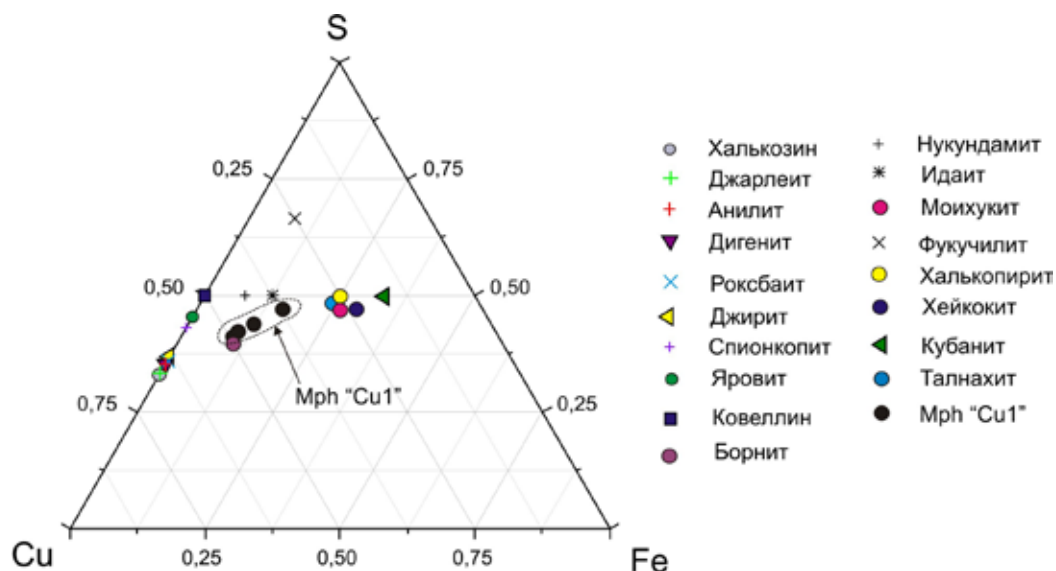


Рис. 10. Диаграмма составов минералов системы Cu-Fe-S (см. табл. 1). Пунктирной линией выделена область фигуративных точек составов минеральной фазы Mph «Cu1» (см. табл. 3).

зированных участков минеральной фазы «Cu1» формируют определённый тренд. Крайние точки близки по составу к борниту и идаиту (рис. 10).

Таким образом, медно-колчеданные проявления ИВСЗ характеризуются широким разнообразием минеральных видов системы Cu-Fe-S, которые относятся к высокомедистой ветви.

Выделения рудных минералов изученных рудопоявлений ИВСЗ представлены в большинстве случаев полиминеральными агрегатами с характерными структурами, свидетельствующие о высокотемпературном образовании ранних твердых растворов. При падении температуры происходит частичный или полный распад гомогенных твердых растворов на более простые химические соединения определённого или переменного состава [2, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекасова Н.Б., Пушкин Г.Ю. К проблеме меденосности Имандра-Варзугской зоны // Геология и геохимия метасадочных комплексов Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР. 1975. С. 141-149.
2. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М., 1958. 436 с.
3. Борисов А.Е. Вулканизм и самородное медное оруденение в раннем протерозое Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР. 1990. 65 с.

4. Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // Докл. АН, 1997. Т. 356. № 5. С. 657-661.
5. Габлина И.Ф., Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Степанова Т.В., Черкашев Г.А., Ильин М.И. Ассоциации сульфидов меди в современных океанских рудах гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет, 14°45'с.ш.) // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 4. С. 329-349.
6. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И., Органова Н.И. О неоднородности выделений калий-содержащего сульфида с халькопиритоподобной структурой // Сб. Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977. С. 65-68.
7. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И. Химический состав калийсодержащих сульфидов из Хибинского массива // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1979. № 6. С. 152-155.
8. Зильбер М.Е. К вопросу о стратиграфии и меденосности эффузивов умбинской свиты Имандра-Варзугской зоны на Кольском полуострове // Мат. геологии и металлогении Кольского п-ва. Вып. 3. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1972. С. 3-7.
9. Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 359 с.
10. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во Иностранная литература, 1962. 1132 с.
11. Чернявский А.В., Волошин А.В., Борисова В.В., Борисов А.Е., Пахомовский Я.А. Самородные Cu и Ag в эффузивах Имандра-Варзуги // Тр. VII Всеросс. Ферсмановской науч. сессии, 2-5 мая 2010 г. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, С. 106-109.

ИСТОЧНИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ В КАРЕЛИИ

Кулешевич Л.В., Дмитриева А.В.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, kuleshev@krc.karelia.ru; DmitrievaA-V@yandex.ru

SOURCES OF RARE EARTH ELEMENTS AND THEIR MINERAL FORMS IN KARELIA

Kuleshevich L.V., Dmitrieva A.V.

Institute of Geology KarSC RAS, Petrozavodsk, kuleshev@krc.karelia.ru; DmitrievaA-V@yandex.ru

Recently, REE (Y and the lanthanoids La, Ce, Nd...) have been widely applied to various industries. In the Earth crust they form aggregates in bastnaesite, parisite, monacite, xenotime, orthite and other minerals in alkaline rock complexes, carbonatites, high-alkali granites and their metasomatic haloes. They are also typical of gold occurrences. Some non-conventional sources of REE, their anomalous concentrations and accessory minerals in the Karelian rocks and ores are discussed.

К редким землям (TR) относят иттрий (№ 39) и лантаноиды (от лантана № 57 La до лютеция № 71 Lu). Их минералы-носители – бастнезит $(\text{Ce,La,Pr})[\text{CO}_3]\text{F}$, паризит $\text{Ca}(\text{Ce,La}_2)_3(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, синхизит $\text{Ca}(\text{Ce,La})[\text{CO}_3]_2\text{F}$, монацит $\text{Ce}[\text{PO}_4]$, ксенотим $\text{Y}[\text{PO}_4]$, ортит (или алланит) $(\text{Ca,Ce})_2(\text{Al,Fe})_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{O,OH})$, TR-эвдиалит, лопарит и TR-содержащие минералы. Обычно они представляют изоморфные смеси соединений всех 15 лантаноидов или иттрия. Основными типами промышленных месторождений (м-й) РЗЭ являются магматические (лопаритовые нефелиновые сиениты и апатит-нефелиновые руды); редкометальные щелочные граниты (альбитовые); скарновые, образующиеся на контакте карбонатных пород со щелочными гранитами и сиенитами (м-е Бастнез в Швеции, м-я Кольского п-ова), карбонатитовые (м-я Маунтин-Пасс в США, Баюнь-Обо в КНР), россыпные и осадочные [1]. Максимально высокие концентрации РЗЭ имеют карбонатиты, среди них наиболее крупные объекты располагаются на докембрийских щитах. К этой формации относятся м-я разной глубинности Маунтин-Пасс в США, Нам-Се во Вьетнаме, Баюнь-Обо в КНР (дающее основную продукцию РЗЭ в мире), Карасуг в России. Среди осадочных метаморфизованных м-й на первое место выходят также докембрийские кварцевые конгломераты: они образуют пластовые объёмные залежи. При не столь высоких концентрациях минералов (десятые-сотые доли процента) Ce или Y подгруппы (браннерит, монацит, давидит) они представляют промышленный интерес и могут разрабатываться совместно с ураном (метаморфизованные конгломераты дают 1/5 часть Y-РЗЭ от всех месторождений).

Редкоземельные элементы стали широко применяться со второй половины XX в. Сегодня используется ~ 130 тыс. т/год в пересчёте на оксиды [6]. Свойства РЗЭ, в частности, высокая проводимость и слабая реакция на другие элементы, делают их незаменимыми компонентами в высокоточных приборах и устройствах – от сотовых телефонов и компьютеров до ракет. Прогнозируемый спрос на такие металлы к 2015 г. вырастет до 225 тыс. т. РЗЭ используются в металлургии в виде т.н. мишметалла – смеси, близкой к природному концентрату. Мишметалл легко сплавляется со сталью и улучшает свойства лигатуры: жаропрочность, устойчивость к коррозии, вязкость, используется для легирования титана и алюминия, добавляется в хромоникелевые стали. Оксид церия применяется в обработке и изготовлении высокотехнологичных стёкол специального назначения. Практически весь спектр РЗЭ задействован при производстве лазеров, в электронике и атомной промышленности. Эти элементы являются частью наиболее важных узлов (кристаллов), отвечающих за активацию и концентрацию лазерного пучка. Zr, Hf и редкие земли, особенно Gd, хорошо поглощают нейтроны, поэтому их используют в атомных реакторах, добавляют в состав регулирующих стержней для замедления реакции и специальных покрытий для защиты от излучения. Уран и плутоний разделяются с помощью фторида лантана, в котором хорошо «растворяется» радиоактивный элемент, являющийся главным сырьём для производства атомного оружия. Уже несколько большие объёмы редких земель используются при изготовлении катализаторов для нефтяной промышленности. Значительные количества – в первую очередь, самария и неодима – идут на производство постоянных магнитов, энергия которых на порядок выше старых аналогов на основе железа. Магнитострикционные свойства этих элементов (способность менять форму в магнитном поле) широко применяются в производстве аудиосистем и устройств, генерирующих звуковые волны. Редкие земли адаптировали к обработке ЖК-дисплеев и кремниевых кристаллов для электроники. В прошлом десятилетии существенно возросло использование РЗЭ для производства оптоволокна, устройств памяти, аккумуляторов и топливных элементов. Важнейшая область применения оксидов РЗЭ – изготовление высокотемпературных сверхпроводников (типа $YBa_2Cu_3O_{7-x}$). Одно из самых перспективных направлений – использование РЗЭ в производстве электро- и гибридных автомобилей. В последней модели Toyota Prius (а их выпускается больше 1 млн. шт./год) «заложено» около 4 кг редкоземельных элементов, в основном лантана и неодима (2.5 кг лантана в батарее, 1.5 кг неодима в моторе).

На территории Карелии [3] наиболее высокие концентрации РЗЭ известны в следующих формациях: 1 – в карбонатитах и ультраосновных щелочных пегматоидных породах Тикшезёрского и Елетьозёрского массивов (табл. 1, рис. 1). В них содержится в сумме до 300-1125 г/т, максимальные концентрации установлены в карбонатитах (до 1.13 %, данные Северной ГЭ); 2 – в субщелочных метасоматитах архейского возраста (Σ РЗЭ 0.13-0.41 %); 3 – в пегматитах; 4 – в грейзенах и скарнах в ареоле рифейских гранитов-рапакиви в Приладожье (0.12-0.63 %). Авторами изучены и иные возможные нетрадиционные аномальные источники РЗЭ, а также акцессорные минералы: 5 – в монцонитах; 6 – в альбититах и сопровождающих их Au-Ag-Cu (U)-проявлениях; 7 – в золото-сульфидных и золотосодержащих колчеданно-полиметаллических рудах; 8 – в черносланцевых толщах и шунгитах с сульфидной минерализацией; 9 – в кварцевых конгломератах и кварцито-песчаниках (0.1-0.22 % [5]). РЗЭ в породах и рудах определялись методом ISP MS (табл. 1).

Таблица 1. Содержание Ba, Zr, U и РЗЭ (ppm) в некоторых типах пород и руд Карелии.

№	№ обр.	Ba	Y	Zr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
1	С-41/110.7	584.90	18.41	268.55	69.15	169.83	17.38	78.20	14.34	1.84
2	ГП-1/9-1	149.98	11.56	80.19	23.80	44.67	4.84	20.11	3.51	0.89
3	СВ-9/4	125.38	392.19	8.64	35.70	125.38	20.88	117.31	57.48	20.08
4	СВ-7	14.61	210.79	5.52	46.14	110.58	15.78	82.03	32.12	10.97
5	МГ-13/1	45.22	7.42	69.23	24.75	74.79	7.09	25.61	4.34	0.71
6	МГ-18/9	472.16	48.15	215.41	17.42	41.02	5.61	26.04	6.94	2.20
7	Ги-5	204.64	58.67	180.61	21.20	50.98	6.80	31.40	8.24	2.44
8	Ги-6	66.00	122.59	681.89	40.26	99.90	13.78	64.59	18.21	4.75
9	Мак-13	283.21	10.53	45.12	18.05	32.12	3.30	13.55	1.99	0.43
10	Мак-19	353.41	39.02	231.80	13.47	33.33	4.54	22.72	5.85	1.90
11	154/23-26		<15	202	61.0	148.0		73.0	11.9	2.83
12	706-1				237.0	513.0		177.0	24.3	2.87
13	146/96-107		<15	105.0	258.0	597.0		344.0	38.3	9.6

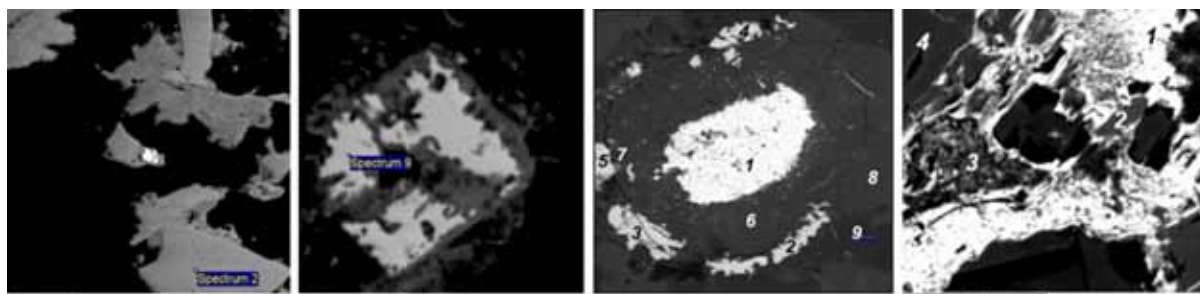
Продолжение табл. 1

№	№ обр.	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	$\Sigma PЗЭ$ (14)
1	C-41/110,7	11.99	1.25	5.73	0.82	2.22	0.33	2.43	0.33	1.13	375.84
2	ГП-1/9-1	3.42	0.38	2.01	0.39	1.19	0.16	1.15	0.16	1.38	106.68
3	СВ-9/4	89.04	14.26	80.92	14.40	33.45	3.26	14.41	1.56	550.0	628.13
4	СВ-7	48.47	8.46	58.11	9.18	21.84	2.27	10.29	1.04	773.2	457.28
5	МГ-13/1	3.68	0.40	2.04	0.30	0.80	0.09	0.61	0.07	9.27	145.28
6	МГ-18/9	8.62	1.45	9.27	1.88	5.54	0.78	5.22	0.72	0.60	132.71
7	Ги-5	10.37	1.70	11.11	2.26	6.70	0.91	5.88	0.78	0.76	160.77
8	Ги-6	22.57	3.63	23.27	4.70	13.71	1.92	12.50	1.78	1.79	325.57
9	Мак-13	1.94	0.25	1.52	0.32	1.00	0.14	0.90	0.13	7.01	75.64
10	Мак-19	7.04	1.17	7.64	1.52	4.70	0.65	4.41	0.63	1.28	109.57
11	154/23-26		0.97					1.29	0.19	2.4	299.0
12	706-1		3.5					12.6	1.7	25.9	970.3
13	146/96-107		3.14					1.21	<0.05	255.0	1251.3

Примечание. 1 – Северо-Вожминское, колчеданно-полиметаллические руды. 2 – проявление Au-S-As на южном карьере Костомукшского железорудного м-я (п-е Ю.-Костомукшское). 3-4 – Au-Cu-Se-U-проявление Светлое. 5-6 – Au-Cu-S-проявление Медные горы, альбититы с медной минерализацией. 7-8 – Гирвас, альбитизированные взрывные брекчии в базальтах. 9-10 – Максово, сульфидная минерализация в шунгитах. 11-13 – Тикшезёрско-Ельтьозёрский массив, данные СГЭ.

Минералы РЗЭ и их ассоциации в породах и рудах Карелии

Питкярантское рудное поле (РП). Грейзенизированные скарновые месторождения Питкярантского РП в ореоле рифейских гранитов-рапакиви характеризуются высокими концентрациями РЗЭ. В образцах проявления Люпикко (коллекция Р.А. Хазова) установлены следующие минералы: лёллингит, шеелит, галенит, самородный висмут, теллуrowисмутит, монацит, бастнезит, уранинит. Монацит образует кристаллы, бастнезит обрамляет и нарастает на него. Уранинит часто замещается и бывает окружён зональной каймой, содержащей РЗЭ. Состав исследованных минералов приведён в табл. 2, 3 и на рис. 1/1-2.



1. Люпикко. Висмут (белый), монацит (сп. 2), бастнезит (серый в кайме монацита). ХЗ-1. 2. Люпикко. Уранинит (сп. 9), в кайме – Y-U соединение. ХЗ-1. 3. Паданы. 1 – торит, 2-5 – бастнезит, 6-7 – хлорит, 8 – Ва-К-шпат, 9 – альбит (обр. 29-1, колл. С.Б. Лобач-Жученко). 4. Паданы. 1 – бастнезит, 2 – сфен, 3 – торит, 4 – эпидот (обр. 29-2).

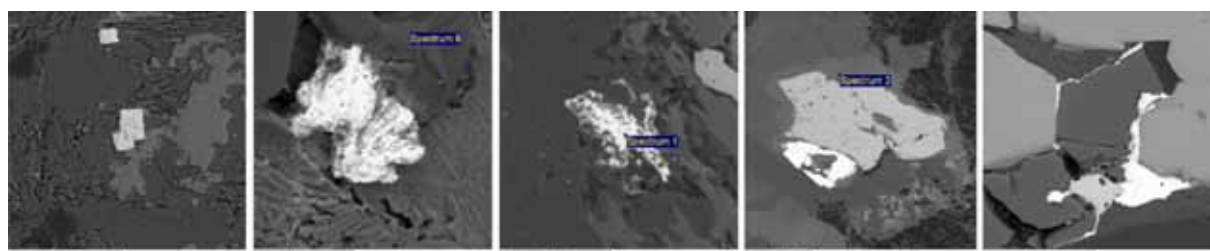
Рис. 1. Минералы радиоактивных и РЗЭ: Люпикко (1-3), Паданы (4-5).

Кроме традиционных источников (щелочных комплексов), РЗЭ встречаются в других типах пород и руд, в частности, в золото-кварцевых и золото-сульфидно-кварцевых жилах [2, 3, 5]. Изучая золоторудные и золотосодержащие ассоциации и некоторые другие типы руд месторождений и проявлений Карелии, а также щелочные метасоматиты (альбититы) и сопровождающую их минерализацию, авторы обнаружили разнообразные минералы РЗЭ, U, Th, Zr.

Умереннощелочные комплексы пород архейского возраста на Сегозёрской площади (массивы Паданский, Сяргозёрский, Шаравалампи) образуют массивы, дифференцированные от габбро-пироксенитов до монзонитов и сиенитов, с характерными аномальными концентрациями РЗЭ, как отмечается в работах С.Б. Лобач-Жученко, Н.С. Гусевой с соавт., В.Д. Слюсарева и др. В них, особенно в зонах метасоматического преобразования этих пород, установлены биотит, Ва-микроклин, апатит, эпидот, циркон, ортит, карбонат, турмалин, барит. Собственные минералы РЗЭ представлены бастнезитом, торитом, ортитом, монацитом. Наиболее распространён среди них бастнезит, который образует выделения неправильной формы.

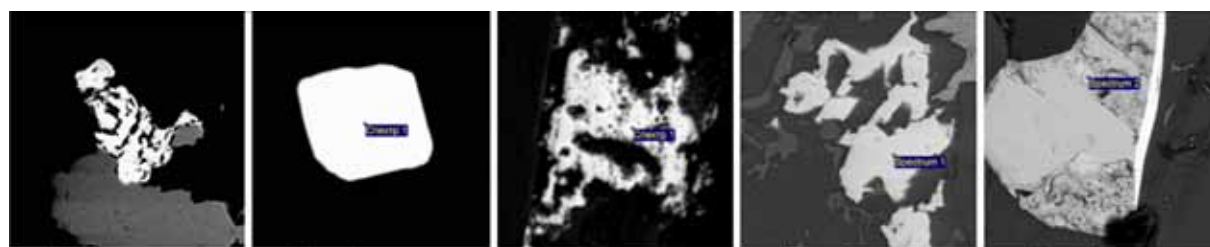
Распад U-торита (с высокой концентрацией U и РЗЭ) сопровождается образованием ореола бастнезита совместно с хлоритом (рис. 1/4-5, табл. 2-4). На уч. Шаравалампи в апатите встречаются микровключения ортита и зональные эпидоты-ортиты, рудная зона этого участка, сложенная сфеном, содержит 0.1 % Σ РЗЭ.

В *Кумсинской структуре* Центральной Карелии (уч. *Светлое-2, Медные горы*) интрузии монцонитов протерозойского возраста протягиваются в СЗ направлении. Их отличает Na-щелочность и повышенные концентрации РЗЭ, Zr, Ba. Среди рудных и акцессорных минералов обычны магнетит, сфен, апатит, циркон и минералы РЗЭ (рис. 2/1-3). В изменённых монцонитах (уч. Светлое-2) в породах увеличивается количество биотита, появляется прожилковый микроклин, альбит, эпидот, поздний более крупный сфен, циркон (дипирамидального габитуса), турмалин, реже алланит (ортит), кальцит, барит, хроматы. На рудопроявлении Светлое-1 метасоматиты по карбонатным породам сопровождают Au-содержащее Cu-Se-U-оруденение. В рудной зоне суммарное содержание РЗЭ достигает 0.063 % (табл. 1). На уч. Медные горы при внедрении монцонитов в ятулийские толщи выпадает значительное количество магнетита, сфена, пирит. Щелочной метасоматоз сопровождается образованием калишпат-альбитовых халькопирит-карбонатных прожилков. В изменённых породах, прожилках и их ореолах встречаются циркон, монацит, бастнезит (рис. 2/3). В щелочных метасоматитах уч. Гирвас содержание РЗЭ достигает 0.03 % (табл. 1).



1. Светлое-2. Монцонит. Циркон (белый), Бастнезит в альбите. SV-6-11. (Сп. 6 – турмалин). 2. Монцонит. SV-4 19. 3. Медные горы. Сп. 1 – бастнезит. МГ18-6. 4. Максово. Пирит (светло-серый) и монацит (белый). Сп.2 – хлорит. Макс-11/9. 5. С.-Вожминское. Монацит (белый), ксенотим (светло-серый) цементируют пирит (серый) и апатит (чёрный) С-41/191,8.

Рис. 2. Минералы РЗЭ. Участки Светлое-2 (1-2), Медные горы (3), Максово (4), С.-Вожминское (5).



1. Ю.-Костомукшское. Бастнезит (белый) в сростании с пиротином (серый). ГП-1-34. 2. Рыбозеро. Ксенотим С-2/63. 3. Рыбозеро. Монацит С-38/64,5. 4. Рыбозеро. Бастнезит. С-2/63. 5. Рыбозеро. С-2/63,2. Сростание пирротина, пентландита (сп.2) и бастнезита (белый).

Рис. 3. Минералы РЗЭ на некоторых архейских рудных объектах.

Золоторудные и золотосодержащие колчеданно-полиметаллические месторождения и проявления. На золоторудном *м-и Рыбозеро* в Вост. Карелии изучались руды и окорудные метасоматиты. В восточной ветви участка в зонах изменения коматиитов и рудном теле-1 (С-28, 27, 38) установлены монациты с весьма широким спектром элементов (Ce, La, Nd, Sm, Gd) и более широко распространённые ксенотимы (с Dy, Gd, Yb; (табл. 2, рис. 3/2-5). В колчеданных рудах (рудное тело-2) кроме основных сульфидов (пирит, халькопирит, Ni-Sb-S-As фазы) обнаружены монацит (табл. 2/6), уранинит, рутил, а в колчеданах С-36 встречаются также уранинит, торит. В золоторудном горизонте (залежь № 3, С-42) совместно с пиритом, халькопиритом, золотом, герсдорфитом установлен высокоторийевый монацит (Th – 6.12 %, табл. 2/5). В восточной ветви участка на апатит-магнетитовые руды накладывается прожилковая сульфидно-медно-никелевая минерализация. Здесь, совместно с пирротином, пентландитом и иногда даже в тесных прорастаниях установлены бастнезит, паризит и торит (рис. 3/5; табл. 2-4).

Колчеданно-полиметаллические руды уч. Северо-Вожминского в лопийских толщах Каменноозёрской структуры (СВ Карелия) содержат пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, купроаурит и акцессорные апатит и минералы РЗЭ, среди которых установлены монацит, ксенотим и бастнезит. Бастнезит цементирует более ранние минералы. Σ РЗЭ в этих рудах составляет 0,038 % (табл. 1, рис. 2/5), нерудная ассоциация представлена кварцем, хлоритом, турмалином. В углеродсодержащих сланцах и шунгитах Карелии (AR и PR), обогащённых сульфидами, известны аномальные концентрации РЗЭ. Например, на м-и шунгитов *Максово* над дайкой габбро-диабазов на участке полигональных трещин, выполненных кварцем, хлоритом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом, а также в более крупных кварцевых жилах, секущих шунгиты, с рудной минерализацией ассоциируют монацит, алланит, реже циркон.

Таблица 2. Монациты и ксенотимы, масс. %.

Эл.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P	14.05	13.77	14.05	13.75	14.77	15.6	14.79	15.47	14.90	17.33	18.22	17.58	18.05
Y										38.34	36.73	37.84	34.21
Ca			2.9	0.29	0.84								
La	15.33	15.05	10.92	17.12	11.84	21.18	14.5	13.73	15.04				
Ce	29.85	29.86	27.24	29.87	24.27	33.64	31.19	30.41	29.74				
Pr	1.93	2.36		2.43	1.74								
Nd	7.84	8.68	12.90	8.74	11.26		10.79	11.01	11.48				
Sm			1.79		0.45								
Gd			1.65							1.30	1.95	1.41	4.45
Dy										4.48	4.72	4.54	8.77
Yb										4.35	3.46	3.23	
Th	2.23	2.60			6.12								
O	27.84	27.69	28.54	27.81	28.70	29.58	28.74	29.38	28.84	34.20	34.92	34.38	34.52
Сумма	99.07	100.01	99.99	100.01	99.99	100	100	100	100	100	100	98.98	100

Примечание. 1-9 – монацит, 10-13 – ксенотим. 1-2 – Люпикко (ХЗ-1). 3-6 – Рыбозеро (3, 10, 11 –С-38/64,5; 4, 12 – С-37/61; 5 – С-42/149,2; 6 – С-5/51,3; 7, 13 – С-41/191,8). 8 – Северо-Вожминский. Микронзондовые анализы выполнены в ИГ Кар НЦ РАН, приведены к 100 %.

Таблица 3. Карбонаты РЗЭ, масс. %.

Эл.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
F	10.33	11.91	2.38	5.77	6.73	2.43	4.05	5.24	3.22	2.22	9.10	12.55
Ca	2.46	3.23		0.53	1.3	2.34	1.60				1.51	2.97
La	25.71	26.26	43	39.31	27.1	18.57	16.82	18.66	13.99	18.06	20.63	19.85
Ce	37.28	45.05	36.35	35.09	39.47	46.41	41.77	43.40	44.97	41.95	41.34	36.80
Pr	2.34				3.11							
Nd	8.3		3.96	5.39	8.4	15.58	17.95	18.89	23.75	22.78	13.87	14.49
Sm							3.56					
O	13.59	13.54	14.31	13.91	13.89	14.68	14.25	13.80	14.07	14.98	13.56	13.33
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Примечание. 1-2 – Люпикко (ХЗ-1). 3-5 – Паданы (29-1, колл. С.Б. Лобач-Жученко). 6-9 Рыбозеро (С-2/63). 10 – Северо-Вожминский (С-41/191,8). 11-12 – Южно-Костомукшский (11-ГП-1/11а, 12 – ГП-1/34). Микронзондовые анализы выполнены в ИГ Кар НЦ РАН, приведены к 100 %, даны без учёта $[\text{CO}_2]$ (образцы с напылением).

В заключение следует отметить, что помимо практического интереса РЗЭ позволяют судить о происхождении и источниках расплавов. При изучении магматических пород данные по геохимии и минералогии РЗЭ помогают расшифровать условия и обстановки их образования, при установлении генезиса золоторудных месторождений – источники растворов при метасоматозе, для россыпных месторождений – их генетическую связь [2, 5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдонин В.В., Бойцов В.Е. и др. Месторождения металлических полезных ископаемых. М.: Наука, 2005. 718 с.

2. Винокуров С.Ф. Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г. и др. Лантаноиды в кварцах эпитеермальных золоторудных месторождений: распределение и геохимическое значение // Геохимия. 1999. № 2. С. 171-180.
3. Волошин А.В. Y-REE минералы и минералы группы циркона из рудных зон Панареченской вулканотектонической структуры // Тр. VII Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты: Изд-во К & М, 2010. С. 11-13.
4. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2005. 278 с.
5. Юдовская М.А., Дистлер В.В. и др. Соотношение процессов метаморфизма и рудообразования на золотом черносланцевом месторождении Сухой Лог по данным U-Th-Pb-изотопного SHRIMP-датирования аксессуарных минералов // Геол. рудн. месторожд. 2011. Т. 53. № 1. С. 32-65.
6. Режим доступа: www.74rif.ru/redkozem.html.

Au-СОДЕРЖАЩАЯ Cu-Se-U-РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ СВЕТЛОЕ, КАРЕЛИЯ

Кулешевич Л.В., Лавров О.Б.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, kuleshev@krc.karelia.ru; petrlavrov@yandex.ru

Au-BEARING Cu-Se-U-MINERALIZATION OF THE SVETLOYE OCCURRENCE, KARELIA

Kuleshevich L.V., Lavrov O.B.

Institute of Geology KarSC RAS, Petrozavodsk, kuleshev@krc.karelia.ru; petrlavrov@yandex.ru

The ore mineralization of the Svetloye occurrence, Central Karelia, has formed on the contact of basic and carbonate rocks. It is confined to a NW schistosity and low temperature alkaline metasomatic zone about the fault zone of Mg-Fe- components and uranium deposition. The ore mineralization has formed under the sulphur deficit and addition of selenium, copper and lead near the surface, within the oxidation zone. The mineralization contains native gold and Au-Pd-Se and Pd-As-Sb phases.

Палеопротерозойская Кумсинская синклиальная структура (Центр. Карелия) прослеживается вдоль р. Кумса от г. Медвежьегорска до оз. Остречье. Структура сложена сариольскими и ятулийскими толщами, залегающими через кору выветривания на лопийских отложениях и гранитах основания, в южной части – на гранитах Чебинского массива (~ 2.985 млрд. лет). Ятулийская толща (PR_{jt}) составляет центральную часть структуры и представлена отложениями сегозёрского и онежского горизонтов. Сегозёрский горизонт объединяет кварцевые конгломераты и кварцито-песчаники (в нижней части) и основные вулканиты (в верхней). Онежский горизонт сложен преимущественно доломитами, карбонат-содержащими песчаниками и сланцами (аргиллиты и алевролиты) с пластами основных вулканитов. Интрузивные пластовые и дайковые тела основных пород прорывают вулканиты и осадки, смятые совместно с вмещающими их толщами в серию пологих складок. Интрузивные породы представлены преимущественно мелко-, среднезернистыми габбро, габбро-диабазами с высоким содержанием титаномагнетита. Породы умеренно-щелочного состава – габбро и монцониты – секут ятулийские толщи, образуют интрузивные тела СЗ простирания и маломощные жилы, сопровождаются метасоматическими изменениями и, в свою очередь, секутся жилами альбититов. Монцониты прослеживаются вдоль р. Кумса на участках Медные горы и юго-западнее рудопроявления Светлое.

В пределах Кумсинской структуры ГПП «Невскгеология» в 1980-90-х гг. проводились геолого-разведочные работы, с прохождением канав и бурением, позволившие уточнить геологическое строение структуры и оценить её рудоносность. В результате работ обнаружена урановая минерализация участка Светлое [1, 2, материалы Ю.В. Петрова]. Оруденение на этом проявлении локализуется в небольших линзах мощностью от 0.3-0.4 м до 1 м, длиной в первые десятки метров в зоне протяжённостью 420 м, содержит U – 2.16 %, Cu – 2.7 %, Ag – 99 г/т, Pb – 1.45 %, Bi – до 0.03 %, V – 0.1 %, Cr – 0.1 %, As – 0.01 %, Y – 0.07 %, Pt – 1.1 г/т, Pd – 1.3 г/т (ресурсы не оценивались). При опробовании в бороздовых пробах установлено среднее содержание Au 1 г/т (на 0.3 м), в штучной пробе максимально – до 27 г/т [1, 2], в пирит-актинолит-карбонатной зоне – 0.005-0.01 г/т. Минеральные соединения благородных металлов не изучались. Концентрации некоторых элементов, установленные по результатам ICP MS в рудной зоне и сопровождающих их метасоматитах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Содержания некоторых элементов в рудной зоне и метасоматитах уч. Светлое, ppm.

№	№ обр.	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ag	Pb
1	CB 8	6.92	607.31	60.97	14.85	29.50	0.24	3.86
2	CB9/4	1695.48	2305.31	23.87	8.34	34.50	1.86	32.94
3	PCB7	1228.68	2327.31	19.87	5.4	10.74	4.33	4439.75

№	№ обр.	Bi	Se	Y	Ce	La	Th	U
1	CB 8	-	-	5.52	62.06	19.39	4.80	2.31
2	CB9/4	12.66	19.03	358.83	115.94	32.84	-	502.4
3	PCB7	10.12	1562.02	210.79	110.58	46.14	0.27	773.2

Примечание: 1 – околорудные (амфибол-пирит-карбонатные) метасоматиты, наложенные на карбонатную толщу, 2 – рудная хлорит-карбонатная зона, 3 – рудная Cu-Se-U-карбонатная жила.

Возраст рудной минерализации, установленный Rb/Sr методом, – 1.7-1.6 млрд. лет, метасоматитов по карбонатным породам – 1.63 млн. лет, альбититовых жил – 1.49-1.46 млн. лет. По радиогенному свинцу клаусталита – 1.8 млрд. лет, по настурану – 1062 ± 120 млн. лет [1].

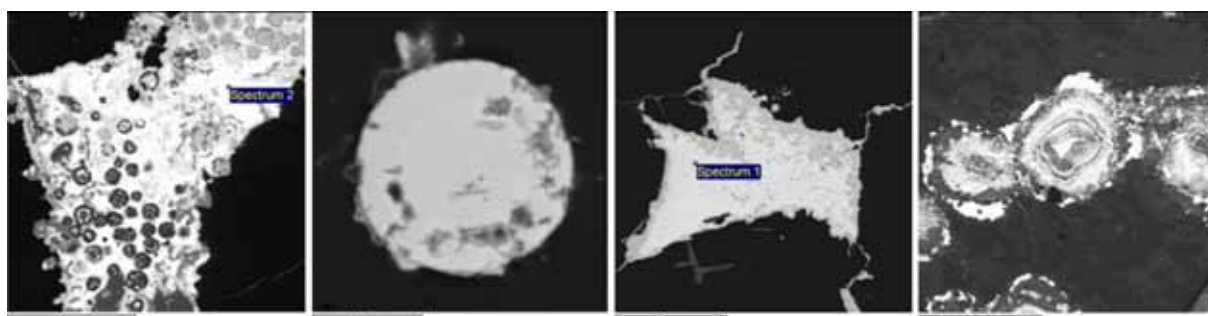
Рудная минерализация проявления Светлое сформировалась на контакте основных и карбонатных пород и приурочена к зоне СЗ рассланцевания и низкотемпературного щелочного метасоматоза. Центральная зона метасоматической колонки образовалась по карбонатным породам. Во внешней зоне рассланцованные метабазальты превращены в зелёные хлоритовые сланцы, карбонатные породы представлены доломитами. На удалении основные породы эпидотизированы, иногда содержат гнезда с халькопиритовой минерализацией. При приближении к рудной зоне в карбонатных породах на контакте с базальтами образуется игольчатый амфибол (актинолит-тремолитового ряда) и метакристаллический пирит, появляется новообразованный кальцит, по трещинкам спайности в нём выпадает гематит. Карбонатные породы имеют неравномерный светлый розовато-зелёный цвет. Протяжённость и мощность этой зоны – 400×20 м. Вблизи выхода рудной зоны на поверхность оруденения в карбонатной толще появляется зона бордовых карбонатов, их осветление сопровождается замещением Ca-Fe-Mg карбоната кальцитом и обильным выпадением гематита, повышается радиоактивность. В центральной зоне метасоматической колонки мощностью 1-2 м развиты слюдисто-хлоритовые минералы, селениды, зональные почки – срастания клаусталита, урановых минералов и гематита. В центральной части зоны развиты крупнокристаллические кальцитовые жилы с рудной минерализацией, представленной клаусталитом, уранинитом, сульфидами меди. Маломощная линза метабазальтов, сохранившаяся в карбонатах, почти полностью замещается хлоритом. Рудная минерализация формировалась при дефиците серы (сульфидов очень мало), сопровождалась привнесением селена, меди, свинца вблизи поверхности – в зоне окисления – и интенсивно подвержена окислению. Форма выделения ранних минералов – прожилковая, кавернозная, у поздних ассоциаций – натежная, почковидная, в виде шариков и зональных обрастаний в форме веточек, игольчатых кристаллов, что характерно для приповерхностных зон окисления (рис. 1).

Геохимический состав метасоматитов (табл. 1) отражается в появлении соответствующих минеральных форм. Минеральный состав руд, по данным предшествующих исследователей, включал клаусталит (PbSe), флокманит (CuSe), умангит (Cu_3Se_2), селенид висмута, серебра, халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин, настуран [1]. Микрозондовое изучение руд авторами позволило установить ряд новых минералов. Среди сульфидов присутствуют халькопирит, реже галенит, борнит, при окислении по ним образуются халькозин, оксид меди и даже самородная медь, а также сульфаты и карбонаты, появляется барит. Селениды представлены клаусталитом, Fe-эвкайритом $\text{Ag}(\text{Cu},\text{Fe})\text{Se}$, встречаются единичные зёрна лайтакарита. Состав некоторых изученных сульфидов, селенидов, оксидов и минералов благородных металлов приведён в табл. 2-3. В рудной зоне в ассоциации с медными минералами обнаружено самородное золото-1 неправильной формы (рис. 1/6). Медные сульфиды в его окружении были окислены и замещены купритом. В зоне окисления образовались «шарики» сросшихся минералов – золота-2 и Pd-Se и Pd-As-Sb Au-содержащих фаз (рис. 2/6-8; табл. 3), их изучение продолжается. Эти минералы обеспечили повышенные концентрации благородных металлов в рудах и отнесение этого объекта к Au-содержащему Cu-Se-U типу.

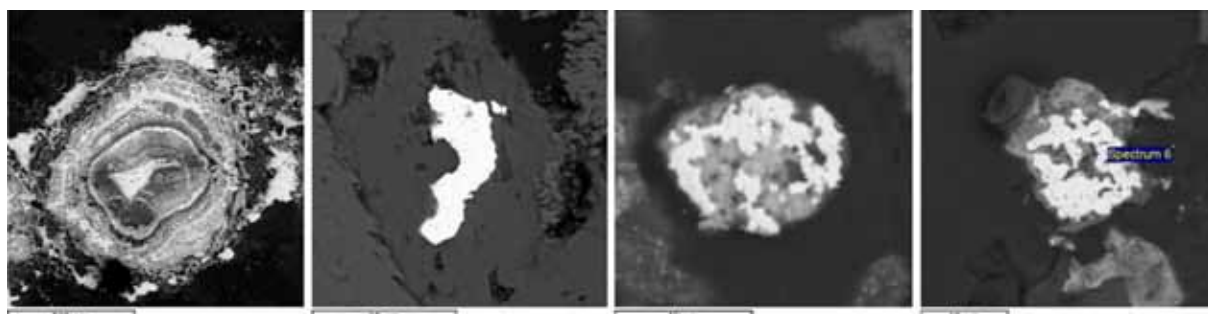
Нерудная ассоциация пирит-актинолит-карбонатных метасоматитов с пиритом образуется за счёт обменных процессов при изменении вблизи контакта с базальтами. Расчётная $T_{\text{обр.}}$ хлорита в ассоциации с актинолитом и пиритом ~ 190-215 °C (на основе хлоритового геотермометра Катхелинио). Реже в

амфибол-карбонатных метасоматитах встречаются более поздние, секущие их срастания кальцита, хлорита ($T \sim 190^\circ\text{C}$), рутил и уранинит.

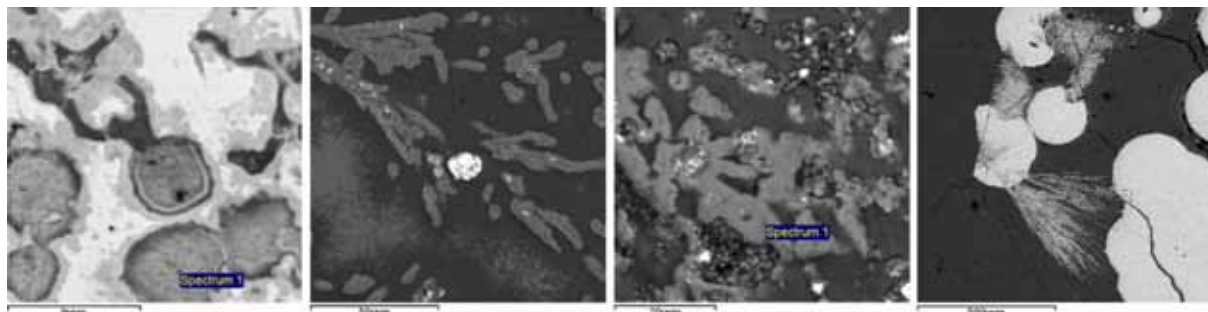
В рудной зоне обычны хлориты, V-Cr-хлориты, Cr-содержащие слюды, а также более сложные минеральные смеси. Бордовый доломит замещается кальцитом и осветляется. При этом избыток железа «уходит» в гематит, который выделяется по спайности в кальците и образует самостоятельные зёрна, «шарики» и их срастания. В зоне окисления образуются почки («шарики») гематита, игольчатые и радиально-лучистые кристаллы гётита («ёжики и снопики»; рис. 1/12). Клаусталит при окислении замещается молибдоменимом PbSeO_3 , при этом также образуются сложные соединения: мотттрамит $\text{PbCu}(\text{V}, \text{SeO})_4(\text{OH})_2$, церуссит, гипс. V накапливается в гематите (в среднем 1.5 %), в мотттрамите – ванадате Pb, Cu (табл. 2); V-Cr-Fe – в гидроксидах (в т.ч. в давидите?), образующих необычные агрегаты (рис. 1/10-11). V и Cr – в хлорите и слюдах, ассоциирующих с кальцитом и округлыми Pd-Au образованиями. Многие из этих минералов зоны окисления требуют дополнительного изучения.



1. Клаусталит (сп. 1), U-минералы образуют зоны в почках. СВ-7-10. 2. Выделение U-минералов («шарики» уранинита-ричитита?) СВ-7-3. 3. Клаусталит (сп. 1), в кайме селенат – молибдоменим. СВ-7а-1. 4. Зональные почки: клаусталит (белый), гематит (серый), в кайме Cu-Pb-Se фаза. СВ-9л-17.



5. То же. СВ-9л-18. 6. Самородное золото. 7. Почки Au-Pd-Se-(As-Sb). СВ-9. 8. То же. Сп. 6 – V-Mg-Fe-Cr-слюда. СВ-9-7.



9. Минеральное срастание (сп. 1 – «серая почка» Fe-Cu-Se-Pb-U соединение, Y до 2.5-3 %). СВ-7а-12. 10. Веточки – V-Cr-Fe гидроксиды. Округлое белое стяжение Au Pd(Sb,As)-фаза. СВ-9-1. 11. То же. СВ-9-4-1 12. Гематит, гётит («шарики и снопики»). СВ-7-12.

Рис. 1. Формы выделения рудных минералов на проявлении Светлое.

Таблица 2. Сульфиды, селениды, оксиды и некоторые сложные соединения проявления Светлое, масс. %.

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ca												3.34
V							10.19	13.06				
S	14.19			29.99	4.09							
As							3.12					
Cu				59.74	13.97		18.19	20.86				
Fe				10.27	4.07							
Se		29.98	29.76		33.13	22.76		2.76				
Pb	85.81	70.02	70.24			62.05	50.16	43.34	10.87	12.04	8.14	10.72
Ag					44.75							
U									73.11	67.35	75.92	66.54
O						15.19	17.63	19.97	15.1	20.61	15.94	19.39
Сумма	100	100	100	100	99.99	100	99.99	99.99	99.98	100	100	99.99
№ обр.	СВ7а	СВ7а	СВ7а	СВ9-4	СВ9-4	СВ7а	СВ-9/4	СВ-9/4	СВ9/4	СВ9/4	СВ-7	СВ-7
Уч. анализа		1-1	2-1	6-3	6-1	1-2	12	3	16-2	32-1	1	7-1

Примечание: 1 – галенит, 2-3 – клаусталит, 4 – борнит, 5 – эвкайрит $\text{Ag}(\text{Cu},\text{Fe})\text{Se}$, 6 – молибдоменит PbSeO_3 , 7-8 – мот-трамит $\text{PbCu}[(\text{V}, \text{Se}, \text{As})\text{O}_4](\text{OH})_2$, 9-12 – уранинит-ричетит (?). Состав минералов приведён к 100 %.

Урановые минералы (рис. 1/1-2) относили к настурану [1]. По данным анализов (табл. 2), в них содержится повышенное количество Pb, Ca. Вероятно, их можно отнести к урановым смолкам («почки») или ураниниту – ричетиту (?). Отдельные «почки» в клаусталите представлены сложной минеральной смесью с повышенными концентрациями Y и других РЗЭ. Возможно, это ненадкевит (табл. 1, рис. 1/9).

Таблица 3. Минералы золота и палладия, проявление Светлое (масс. %).

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S			2.59	1.68						
Se			26.37	34.88			2.67			
As					2.09	1.78	2.08	2.42	3.7	4.76
Sb					12.63	11.09	12.64	8.80	21.47	20.72
Pd			54.39	58.76	52.19	48.61	58.30	36.44	69.64	63.07
Au	8.52	12.74	16.64	4.68	33.09	38.52	20.45	52.35	5.19	11.45
Ag	91.48	87.26								
сумма	100	100	99.99	100	100	100	100	100	100	100

Примечание: 1-2 – золото, 3-4 – Au-палладсеит (?), 5-7 – Au-содержащий изомертиит-1 (?), 8 – Au-Pd-As-Sb фаза (или тонкое срастание золота и минерала Pd), 9-10 – Au-содержащий As-палладинит (?).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлогения Карелии. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1999. 340 с.
2. Минерально-сырьевая база Республики Карелии. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2005. 278 с.

НОВЫЕ ДЛЯ ЮВ ФЕННОСКАНДИИ МИНЕРАЛЫ КАК ВОЗМОЖНЫЕ СВИДЕТЕЛИ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОГО КОСМИЧЕСКОГО СОБЫТИЯ

Куликова В.В.¹, Куликов В.С.¹, Терновой А.Н.¹, Бычкова Я.В.²

¹ Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, vkulikova@yandex.ru

² ГЕОХИ РАН, Москва, yanab66@yandex.ru

NEW MINERALS FOR SE FENNOSCANDIA AS PROBABLE EVIDENCE TO THE PALAEOPROTEROZOIC COSMIC EVENT

Kulikova V.V.¹, Kulikov V.S.¹, Ternovoy A.N.¹, Bychkova Ya.V.²

¹ Institute of Geology KarSC RAS, Petrozavodsk, vkulikova@yandex.ru

² GEOKHI RAS, Moscow, yanab66@yandex.ru

In the SE part of the Fennoscandian Shield new minerals have been first discovered, their genesis being still undetermined. Octibbegite, avaruite, native nickel, brass, etc. in komatiitic basalts and their intrusive analogues trace information about peculiar features of their country rocks' composition. Plessite, kamasite, tenite, yarlongite (or its analogue), koesite, mullite, etc. have been first discovered in the Onega structure. Studying the patterns of the Sikhote Alin and Chinge the iron meteorites has given way to considering the found minerals as fragments of a cosmic body.

При изучении комплексов даек на ЮВ Фенноскандинавского щита в рамках темы 192 ИГ КарНЦ РАН и проекта РФФИ 09-05-00367а обнаружены «новые» или неизвестные здесь ранее минералы. Это стало возможным благодаря глубокому анализу архивных материалов и современному оборудованию.

В 1936 г. «инженером-геологом Н.В. Альбовым из Калгачинского р-на (Карелия) были привезены образцы перидотита, в которых, в числе рудных акцессорных минералов, в минераграфической лаборатории ЦНИГРИ, установлено самородное железо [3, 15]. «По наблюдениям А.Г. Бетехтина, наряду с неправильными формами выделений, в них присутствуют идеально образованные микроскопически мелкие кубики самородного железа, парагенетически связанные с магнетитом. Кроме того, в этих породах присутствуют хромшпинелиды, ильменит, редкие сульфиды никеля и мельчайшие выделения графита. Среди неправильной формы выделений самородного железа, после протравливания смесью алкоголя и пикриновой кислоты, при больших увеличениях, был обнаружен типичный для метеоритов минерал – когенит».

Эти архивные данные и результаты работ совместно с ПГО «Архангельскгеология» и «Севзапгеология» заставили авторов ещё раз обратить внимание на минералогические особенности некоторых объектов. За последние 20 лет практически полностью утрачен уникальный каменный материал бывшей Плесецкой ГЭ ПГО «Архангельскгеология» – керн скважин, пробы и образцы, поэтому минералогические исследования проводятся авторами на базе личных коллекций, любезно предоставленных коллегами (В.Д. Слюсарев, М.М. Лавров и др.) образцов, а также брошенных в лесах кернов скважин. Минералы изучались в ИГ КарНЦ РАН системой энергодисперсионного микроанализатора «INCA Enerdgy 350» (Oxford, Англия) и сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LSH» (Tescan, Чехия) (В.В. Куликова, куратор А.Н. Терновой) при условиях: ускоряющее напряжение – 20kV, ток зонда – 340 pA. Геологические объекты исследований – территория Водлозёрского национального парка и Онежская структура.

Водлозёрский национальный парк. В работе показаны некоторые результаты микрозондовых исследований на участках в пределах современной территории парка – своеобразной временной «трансекты» палеоархей-палеопротерозой (рис. 1).

Рикшанская «кольцевая» структура выделена работами Карельской ПСЭ на западной границе парка (рис. 1, т. 1) в начале 1990-х гг. (рис. 2). В тектоническом плане на основании геоморфологических построений она отчётливо обозначена концентрическим расположением болот, речной сети и коренных выходов пород. У дайкообразных тел ультрабазитов (Лора, Кученгора, Ламсушкоозёрский, Ужмасозёрский) строение дифференцировано от дунитов до верлитов и клинопироксенитов. В кровле Кученгорского массива обнаружена структура-спинифекс, что позволяет предположить его приповерхностное (около 1 км) формирование. «Самородное железо» выявлено в центральной части массива в виде изометричных зёрен, редко имеет кубическую форму в ассоциации с магнетитом, пентландитом и медью [7]. Муассанит установлен в Кученгорском, Ламсушкоозёрском и Ужмасозёрском массивах, а также метасоматитах (по В.Н. Фурману, Е.Е. Афоной, кимберлитоподобных породах), в которых по биотитовому слюдиту развит вторичный пироксен, а муассанит ассоциирует с хромшпинелидами. В протоочках также установлены магнитные шарики («самородное железо»). Муассанит в этой структуре встречается на глубине 200-750 м, в приплю-

тиковых суглинках и грубообломочных корах физического выветривания на глубине ~ 5 м в ассоциации с шеелитом и лопаритом. Полное отсутствие обнажений и сохранившегося керна не позволяют провести дополнительные минералогические исследования.

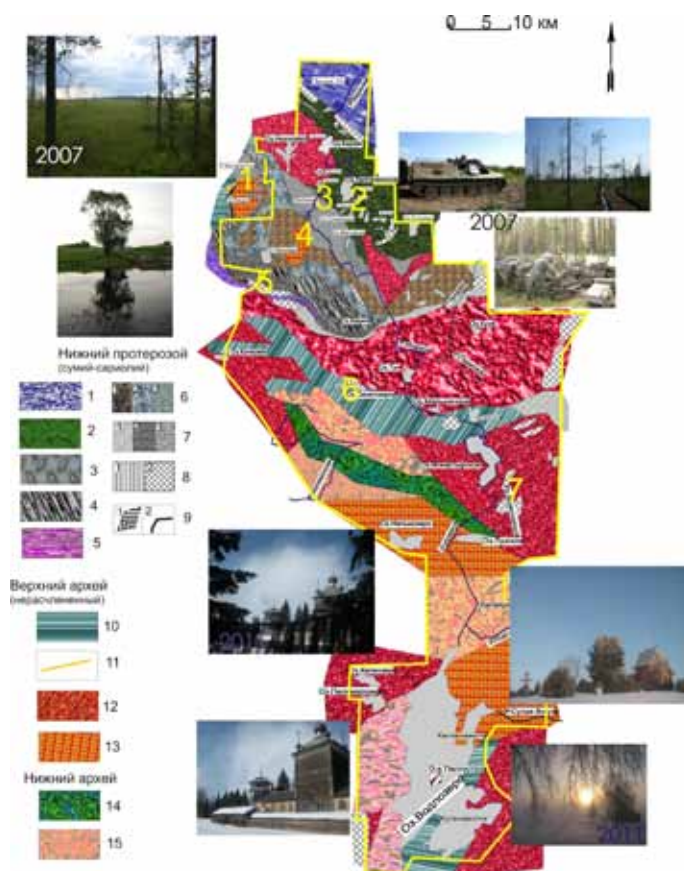


Рис. 1. Схема геологического строения территории Водлозёрского национального парка.

Нижний протерозой – палеопротерозой (сумий-сариолит). Комплекс свиты Ветреный Пояс. Базальты: 1 – коматиитовые, коматииты; 2 – толеитовые ухтозерского типа; 3 – коматиитовые с вариолитовыми структурами и брекчиями в кровле потоков; 4 – миндалекаменные. 5 – зеленые сланцы по базальтам и реликты лавовых потоков, 6 – конгломераты (1 – пелозёрского типа – «пальчиковые», 2 – нюхчинского типа – «лепёшечные», 3 – типа оз. Масляного – разные. Осадки (7): 1 – коры выветривания – г. Двойная, 2 – туфы, перемытые карбонатизированные и др., 3 – с гальками кварцитов г. Двойной). Интрузивы (8): 1 – ультрабазиты, 2 – базиты, 9 – породы неясного генезиса и возраста (1 – трубки взрыва, 2 – дайки лампроитов).

Верхний архей – мезо- и неоархей. 10 – супракrustальные образования вожминской серии, нерасчленённые: 11 – дайки кислых пород: риолиты, дациты, риодациты, 12 – гранитоиды с преобладающими нормальными гранитами. 13 – гранитизированные диоритоиды. Нижний архей – палеоархей. 14 – амфиболиты по базальтам коматиитам волоцкой свиты, 15 – ТТГ. Кружки с номерами – места отбора проб.

Участки Калгачиха-Оловозеро-Залимье (палеопротерозой), Сенегозеро (мезоархей) и Выжига (палеопротерозой) располагаются на «трансекте» с севера на юг и выбраны ввиду их относительно хорошей изученности (рис. 1) [1, 2, 4, 5, 6 и др.].

Район озёр Калгачиха-Оловозеро-Залимье (рис. 1, т. 2-3) всегда представлял трудности для изучения из-за мощной магнитной аномалии [4, 5, 6]. Геологическое строение этой небольшой территории представлено многочисленными (или одним раздробленным – ?) мелкими телами мафит-ультрамафитов палеопротерозоя (сумия), коматиитовыми базальтами, углеродсодержащими сланцами, конгломератами и осадками. Породы метаморфизованы, смяты в складки. Кроме стандартных ферромагнетиков: ильменита, титаномagnetита, гематита и магнетита, в породах (скв. 3, 16, 112, 116) выявлены «индикаторные» минералы: самородные железо и никель, камасит, аварунит (октибегит) (рис. 1, т. 2, 3, 5-7). Размеры последнего составляют 5-30 μm , (рис. 3). Октибегит (содержание Ni – от 30 до 80 %) сильно магнитен, что особенно характерно для Оловозёрского участка – там практически невозможно использовать компас.

Н.К. Высоцким была описана разновидность железистого никеля – октибегита из россыпей, названная им «бобровкитом» [16]. По составу она близка формуле Ni_3Fe_2 . Вопрос об аваруните, бобровките,

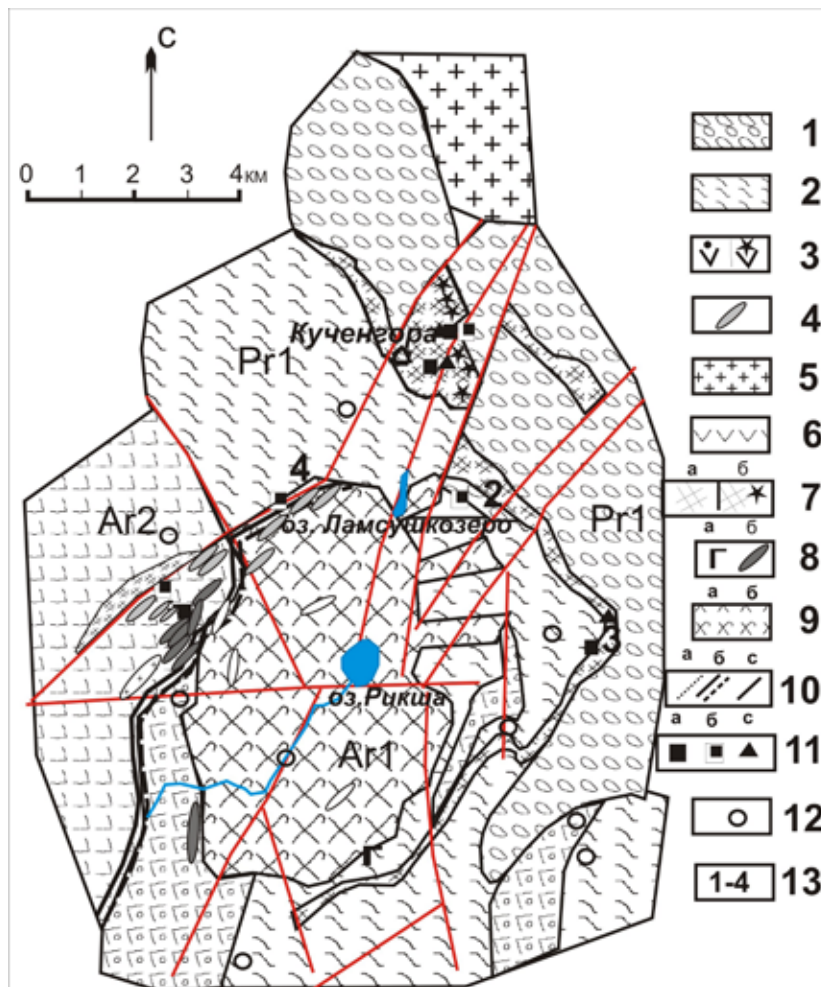


Рис. 2. Схема строения Рикшанской кольцевой структуры [7].

Палеопротерозой (сумий): 1 – конгломераты; 2 – туфы и др.; 3 – базальты толеитовые (а), коматиитовые со структурой пироксеновый спинифекс (б). Архей. 4 – риолиты, риодациты; 5 – нерасчленённые гранитоиды; 6 – толеитовые базальты. Интрузивы. 7 – ультрамафиты серпентинизированные с проблематичной структурой-спинифекс (а), пикритовой приконтактной зоной (б); 8 – габбро (а) и метасоматиты (б); 9 – диоритоиды (а), в т.ч. вскрытые скв. под протерозойскими осадками (б), 10 – границы: тектонические (а), структурные несогласия (б), установленные (в). Местонахождение минералов (11): муассанит в протоочках (а), в шлихах (б), «самородное железо» в протоочках (с), в скважинах (12) ПГО «Архангельскгеология» в массивах (13): 1 – Кученгорском, 2 – Ламсушкозёрском, 3 – Ужмасозёрском, 4 – Лора.

джозефините, суэзите (содержащих до 75 % никеля) и др. остаётся дискуссионным, т.к., например, для джозефинита имеются некоторые указания на его как метеоритное, так и гидротермальное происхождение в результате восстановительных процессов. В виде примесей в самородном железе могут присутствовать Mn, C, S, P, Pt, As и др., а также газы: H (в метеоритах), CO и CO₂ (в теллурическом железе). В виде механической примеси часто присутствует генит (Fe, Ni, Co)₃C. Авторами принимается следующая классификация из [3] с дополнениями (табл. 1).

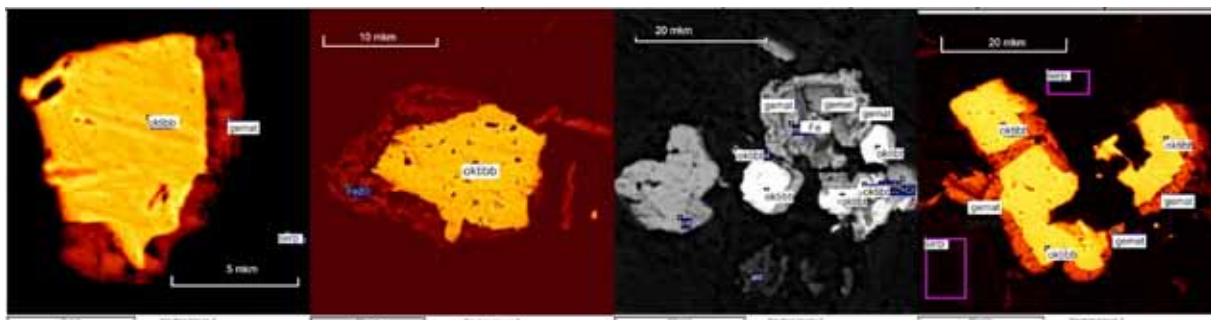
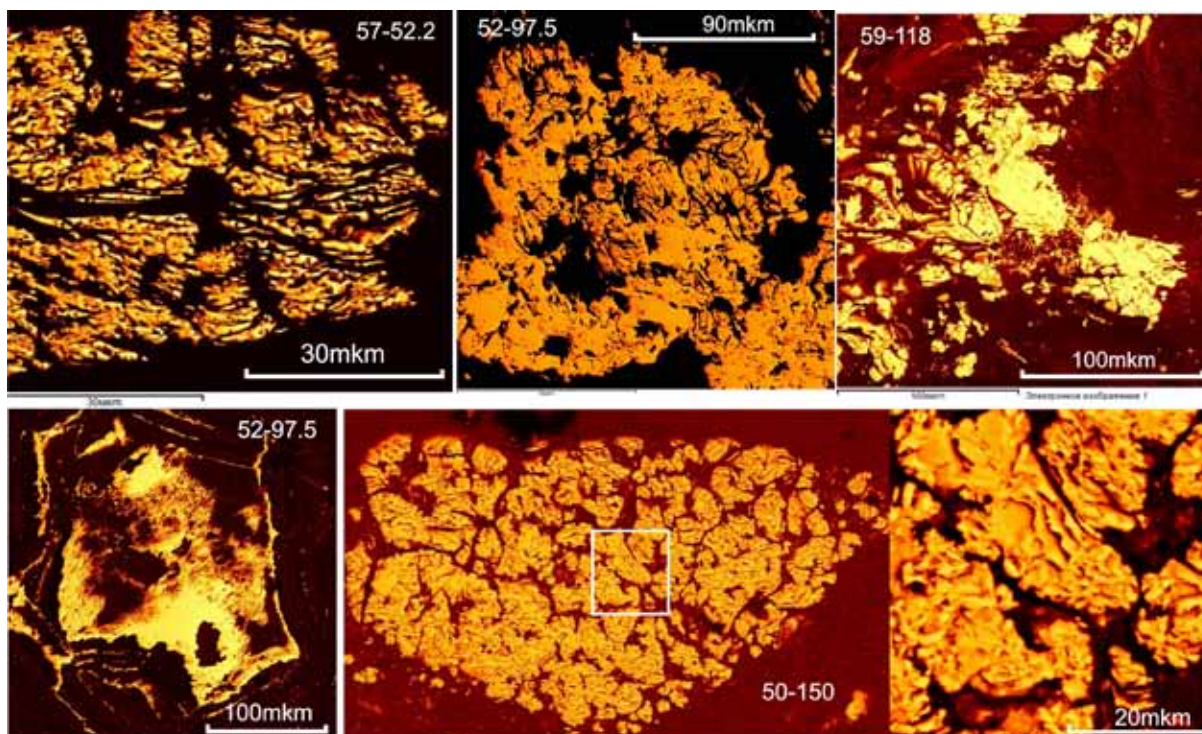


Рис. 3. Участок Оловозеро. Скв. 3, гл. 36.2 м. Составы и строение октибеггита (аваруита) – гематита в нём.

Таблица 1. Составы минералов «никелистого железа».

Название	Атом. %			
	Fe	Ni	Co	Cu
Феррит	95.2-100	0-2.9 или 0.0-5.0	0-1.0	0-0.4
Камасит	92.6-94.6	5.2-7.0 или 6.6-9.6	0.2-0.9	0-0.1
Тенит	61.9-74.8	24.3-36.9 или 24.06-36.0	0.3-2.1	0-0.8
Октиббегит	21.5-37.8	59.8-77.2 или 60.0-77.0	0.4-1.5	0-1.0
Плессит		10.0-30.0		
Авариут – Ni_2Fe	31.0-32.19	67.6-67.81 или 67.81	0.7	-

Дифференцированный массив *Выжига* площадью ~ 20 км² расположен на СВ от Бураковско-Аганозёрского плутона между последним и палеорифтом Ветреный Пояс [1, 14 и др.]. Вмещающими породами для интрузива, погружающегося в северном направлении под вулканогенно-осадочную толщу мезоархейского Сумозёрско-Кенозёрского зеленокаменного пояса, являются различные катаклазированные и милонитизированные гранитоиды палеоархейского Водлозёрского блока и протерозойские (?) постинтрузивные физические коры выветривания по ним. В нём выделяются метапироксенитовая (хлорит-тремолитовые обычно рассланцованные породы) – до 5 м; перидотитовая с редкими маломощными прослоями «оливиновых хромитов» и горизонтом вебстеритов – до 200 м; пироксенитовая – до 100 м; габброноритовая – более 20 м; лейкогаббровая (диоритовая) – ~150 м. Ранее для массива *Выжига* нами был установлен особый «критический горизонт», представленный каплевидными образованиями – «шариками» и скорлуповатыми многослойными агрегатами гематита, собранными в гроздь – «железной розой» (рис. 4). Состав минерала: TiO_2 – 1.02 %, V_2O_5 – 0.97 %, FeO – 98.01 %. Упоминание о «железной розе» и скорлуповатых зёрнах в ряде мест Олонецкой губернии есть в Энциклопедическом словаре Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона 1890 г.

Рис. 4. Участок *Выжига* (рис. 1, т. 7). Скв. 51, гл. 150 м. Структура гематита «железная роза».

Минералогически массив плохо изучен. На микрозонде авторы установили не известные здесь ранее минералы: авариут (октиббегит), самородные никель, медь, железо и т.д. Октиббегит здесь, как и на вышеописанных участках, часто встречается в виде неправильных зёрен, редко – как пирамидальный октаэдр сложной структуры (рис. 5) за счёт твёрдых растворов Fe и Ni с разрывом смесимости. Остаётся неясным его происхождение, поскольку в земной коре он образуется и тем более сохраняется редко: в перидотитах

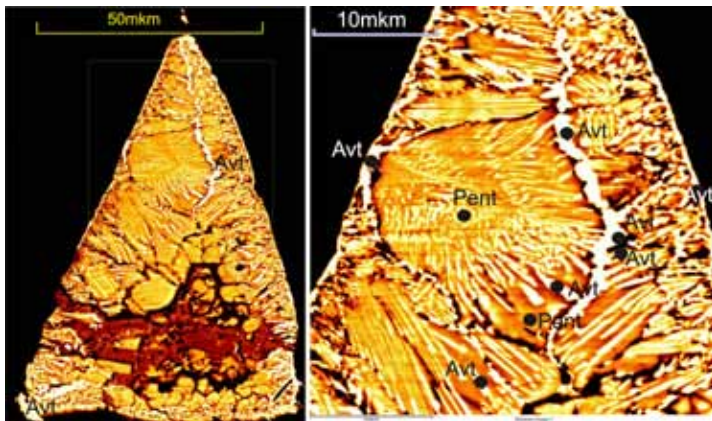


Рис. 5. Октиббегит или аварунит из скв. 51, гл. 150 м. Эмульсионная структура распада твёрдых растворов аварунита (октиббегита) в пентландите (решётчатая, звёздчатая, графическая, пламенивидная и пр.).

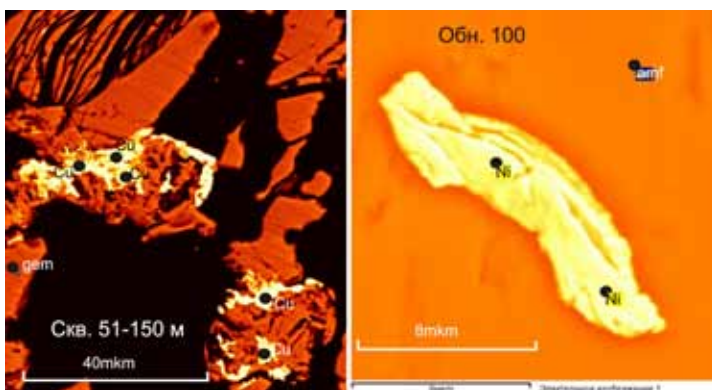


Рис. 6. Участок Выжига (рис. 1, т. 7). Скв. 51, гл. 150 м. Самородная медь и самородный никель.

ной породы. Наши *несистематические исследования* были выполнены на нескольких участках, из которых наиболее продуктивными оказались Шуньга, Максово и Кивач.

Участок Шуньга. Здесь исследовались шунгиты-1 (антраксолиты) и шунгиты-2. В одном из образцов шунгита-1 установлено самородное железо, образование которого связано, вероятно, с железобактериями, замещающий акритархи фрамбоидальный пирит, постоянное присутствие ксенотима и позднего галита.

Участок Максово представлен брекчированными шунгитами, в которых авторами впервые обнаружены минералы, возможно, космической природы: а) обломки зёрен и целое зерно плессита (тонкое прораствание камасита + тэнита) с характерной системой пересекающихся полос – видманштеттовых фигур (рис. 8); б) природная латунь (%): Cu – 58.33, Zn – 35.32, SiO₂ – 6.35; в) ярлонгит (рис. 9-10); г) присутствие иридия в некоторых зернах *метамиктного циркона* и ксенотима (рис. 4, 3-5); д) единичные скопления тонкопластинчатого кварца – коэсит? (рис. 11); е) единичные скопления муллита (рис. 10).

Классические характеристики для минералов: камасит – никелистое железо (6-9 % Ni) – α-(Fe, Ni); тэнит – никель-железо (до 48% Ni) – γ-(Fe, Ni) [10]. Синонимы камасита – балочное железо, тэнита – ленточное железо, эдионсонит. Плессит представляет собой тонкую смесь камасита и тэнита. У тэнита состава Fe₂Ni есть названия никдиферрит, ортотэнит, чирвинит. Камасит и тэнит всегда находятся в тесном сростании. В лабораторных условиях видманштеттовы фигуры не воссоздаются, поскольку «расслоение» никелистого железа происходит в веществе, которое было первоначально разогрето до температуры ~ 2300 К. После охлаждения до 1670 К начинается кристаллизация. До температуры 1170 К он существует в виде однородного сплава – тэнита. При дальнейшем охлаждении однородность нарушается, и при температурах 900-1000 К в нём появляются кристаллы камасита. Они образуют сплошную губчатую массу метеорита, в которую погружены зёрна оливина и других силикатов.

В табл. 2 и 3 приводятся анализы точек из зерна плессита (рис. 8). Следует обратить внимание на то, что зерно сохранилось, вероятно, благодаря его нахождению в восстановительной среде плёнок и скоплений углерода.

и серпентинитах и очень редко в гранитах. В интрузиве на разных горизонтах присутствуют аргентит, золото с ураном, барит, вольфрамит, самородные серебро, медь, железо и никель. Самородное железо в виде зёрен неправильной формы размером 5-10 μm встречается практически во всех скважинах, а самородный никель – и в обнажениях (рис. 6). Наряду с ксеногенными цирконами или бадделеитом, обрастающим цирконом, встречаются более сложные формы позднего циркона неясного генезиса. Разные парагенезисы рудных минералов свидетельствуют о продолжительном становлении интрузива в разных геодинамических режимах.

Сенегозёрская мезоархейская структура (рис. 1, т. 6). В зёрнах октиббегита из мезоархейских (?) перидотитов Сенегозёрской структуры вторичные каёмки представлены гематитом, магнетитом, иногда миллеритом. Необходимо продолжить исследование этих находок в связи с недостаточным количеством информации и противоречивостью выводов [13].

Онежская структура (рис. 7) таит множество минералогических загадок, тем более, что остаётся проблематичным определение термина «шунгит» как гор-

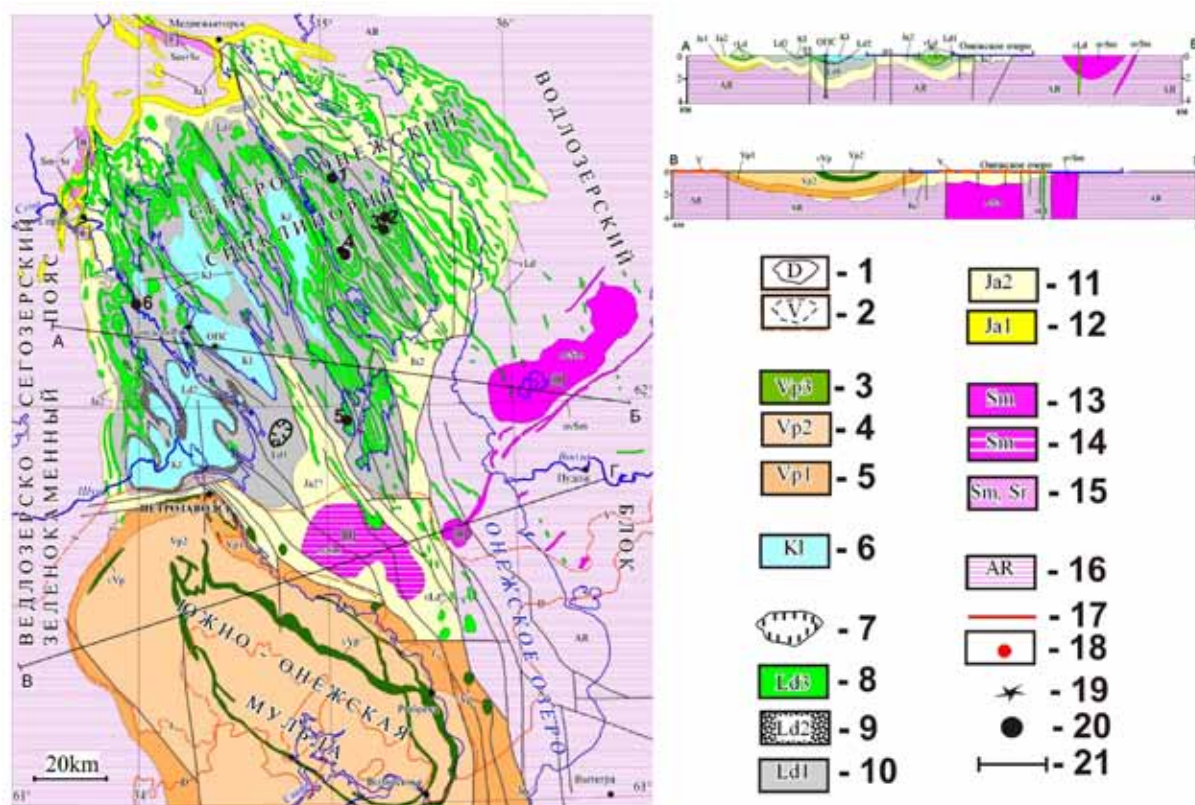


Рис. 7. Схема строения Онежской структуры

(сост. В.С. Куликов, М.Г. Леонов, Н.В. Шаров, А.А. Макарьев, А.К. Полин и др. по материалам ПГО «Севзапгеология», Полярной МГРЭ, ИГ КарНЦ РАН и др. организаций (2011) с некоторыми дополнениями).

Фанерозой. 1 – контуры палеозойских осадочных образований. Неопротерозой. 2 – контуры вендских осадочных образований. Палеопротерозой. Велсий. 3 – Ропручейский комплекс (габбродолериты, долериты, базальты, в т.ч. предполагаемые в акватории Онежского озера). 4 – Шокшинский горизонт (красноцветные кварцитопесчаники и кварциты, конгломераты). 5 – петрозаводский горизонт (сероцветные песчаники, алевролиты, аргиллиты, конгломераты). Калевий. 6 – серо- и пестроцветные иногда карбонат- и углеродсодержащие аргиллиты, алевролиты, кварцитопесчаники, конгломераты). Людиковий. 7 – интенсивная магнитная аномалия, вероятно, связанная с магматическим центром. 8 – людиковийско-ятулийские (?) нерасчленённые магматические комплексы: перидотиты, габброиды, долериты, диориты и частично базальты. 9 – суйсарский горизонт (пикриты, пикробазальты, базальты, туфы, туффы и туфоконгломераты). 10 – заонежский горизонт (шунгитоносные породы, аргиллиты, алевролиты, доломиты, лидиты, базальты, андезобазальты). Ятулий (?). 11 – онежский горизонт (доломиты, гипсы, соли, ангидрит-магнетитовые породы, красноцветные алевролиты, базальты, долериты). 12 – сегозёрский горизонт (песчаники, кварцитопесчаники, аркозы, конгломераты, базальты, долериты). Сумий-сарилий. 13-14 – Бураковский комплекс: 13 – дуниты, перидотиты, габбронориты, габбро, долериты, диориты; 14 – предполагаемый по геофизическим полям. Супракрустальные породы. 15 – полимиктовые конгломераты, кварцитопесчаники, граувакки, базальты, андезобазальты, туфы, туффы. Архей. 16 – нерасчленённые метаморфиты по саамским и лопийским вулканогенным, магматогенным и осадочным образованиям. 17 – основные разломы. 18 – разрезы А-Б и В-Г. 19 – Онежская параметрическая скважина. 20 – местонахождение Кимозёрских «кимберлитов». 21 – местонахождения новых минералов.

В брекчированном образце из карьера Максово авторами впервые идентифицированы зёрна «ярлонгита» (рис. 9, 10). Он представляет собой тонкие изогнутые пластинки переменного состава (табл. 4) за счёт динамического изменения содержания С.

Минерал впервые найден в Тибете. Далее приводится его характеристика. «Yarlongite occurs in ophiolitic chromitite at the Luobusha mine (29°5'N 92°5'E, about 200 km ESE of Lhasa), Qusum County, Shannan Prefecture, Tibet Autonomous Region, People's Republic of China. Associated minerals are: diamond, moissanite, wüstite, iridium ("osmiridium"), osmium ("iridosmine"), periclase, chromite, native iron, native nickel, native chromium, forsterite, Cr-rich diopside, intermetallic compounds Ni-Fe-Cr, Ni-Cr, Cr-C, etc. Yarlongite and its associated minerals were handpicked from a large heavy mineral sample of chromitite. The metallic carbides associated with yarlongite are cohenite, tongbaite, khamrabaevite and qusongite (IMA2007-034). Yarlongite occurs as irregular grains, with a size between 0.02 and 0.06 mm, steel-grey colour, H Mohs: 5½-6. Tenacity: brittle. Cleavage: {0 0 1} perfect. Fracture: conchoidal. Chemical formula: $(\text{Cr}_4\text{Fe}_4\text{Ni})\Sigma 9\text{C}_4$, or $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni})\Sigma 9\text{C}_4$. Crystal system: Hexagonal, Space Group: P63/mc, $a = 18.839(2) \text{ \AA}$, $c = 4.4960(9) \text{ \AA}$, $V = 745.7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$,

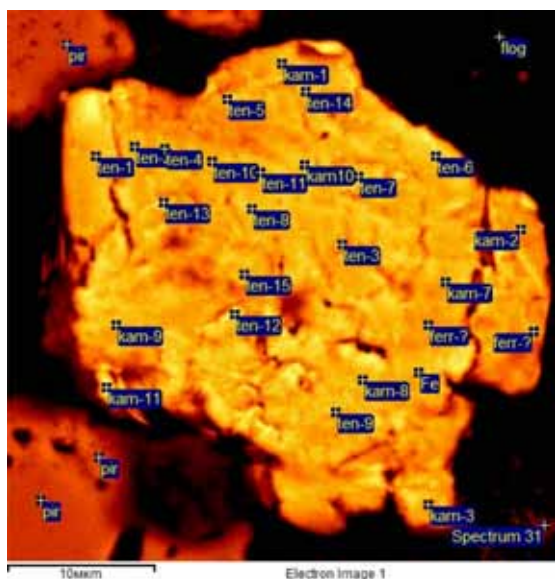


Рис. 8. Плессит (скв. 132, гл. 149). Видно тонкое прорастание камасита и тэнита с характерной системой пересекающихся деформированных полос – видманштеттовых фигур, характерных для железных метеоритов из группы октаэдритов.

Density (calc.) = 7.19 g/cm³ (with simplified formula). Yarlongite has been approved as a new mineral by the CNMNC (IMA2007-035). Holotype material is deposited at the Geological Museum of China (No. M11650). Состав: Molecular Weight = 538.11 gm; Chromium – 38.65 % Cr; Iron – 41.51 % Fe; Nickel – 10.91 % Ni; Carbon – 8.93 % C; Σ -100.00 %».

Сомнительно, что «ярлонгит» принадлежит офиолитовым хромититам. Об этом говорит набор минералов: алмаз, муассанит, вюстит, иридий, осмий («iridosmine»), периклаз, интерметаллиды Ni-Fe-Cr, Ni-Cr и т.д., а также металлические карбиды, когенит и др. Авторы полагают, что найденный минерал принадлежит железню метеориту.

В образце также установлены «коэсит» (?) (рис. 11) и муллит (рис. 12). Химический состав муллита непостоянен: от Al₆Si₂O₁₃ до Al₄SiO₈ (или от 3Al₂O₃•2SiO₂ до 2Al₂O₃•SiO₂). Встречается в мелких призмах ромбической сингонии. Твёрдость по минералогической шкале – 6-7; плотность – 3030 кг/м³; плавится при температуре около 1810 °C. Чистый муллит бесцветен; от небольшой примеси оксидов железа и титана окрашивается в

розоватый или синеватый цвет и приобретает плеохроизм. Установлен в *оплавленных глинистых включениях* в четвертичной лаве на о. Малл (Mull, Шотландия). Поскольку муллит – единственное соединение Al₂O₃ с SiO₂, устойчивое при высоких температурах, в природе он редок, его появление среди метеоритных минералов весьма вероятно. Появление муллита в образце может быть связано с приконтактовым с долитрами экзотермическим метаморфизмом или высокотемпературным метеоритным прогреванием аргиллитов. Этот вопрос может быть решён только в ходе дальнейших детальных исследований.

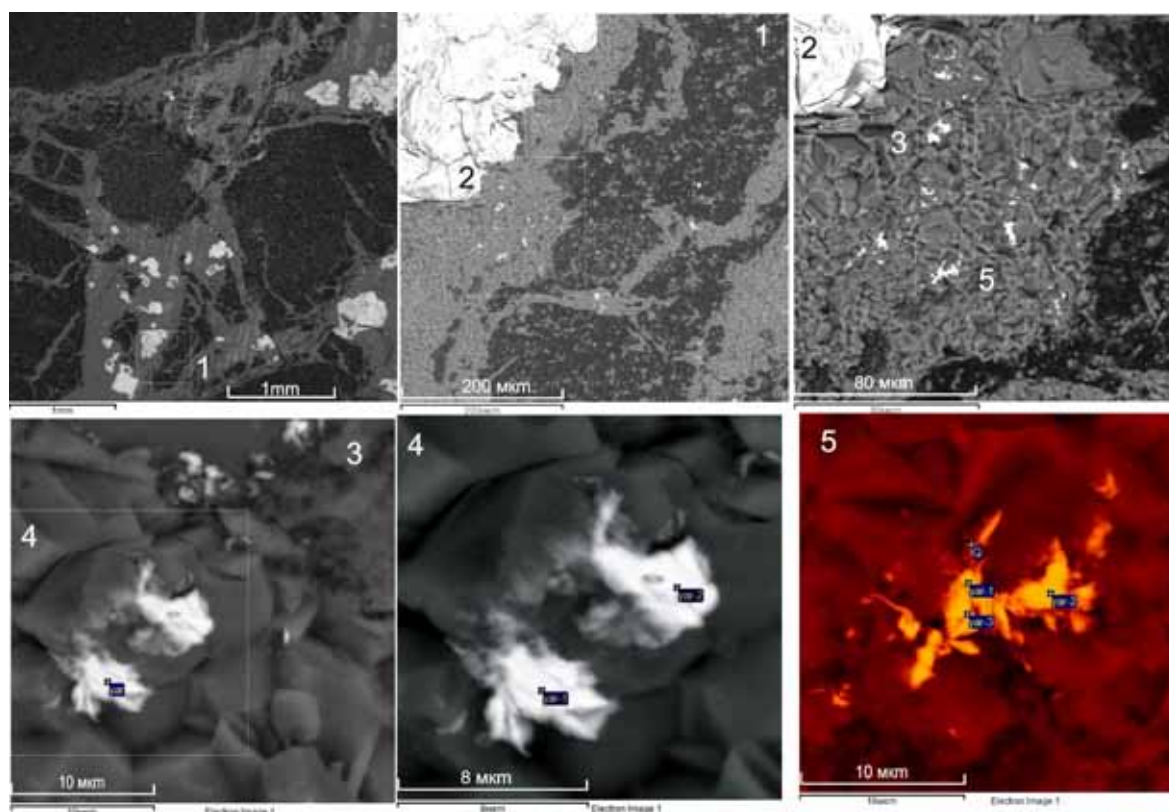


Рис. 9. «Ярлонгит» в шунгите («максоните») участка Максово.

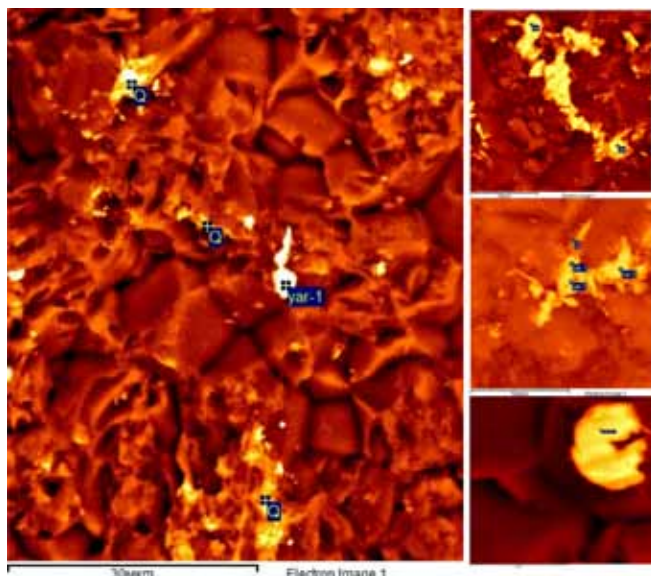


Рис. 10. Отдельные зёрна «ярлонгита».

В качестве эталонов для сравнительного анализа авторами изучены образцы железных метеоритов Сихотэ-Алинь (из коллекции Е.М. Колесникова) и Чинге (коллекция ГЕОХИ РАН) (рис. 13).

Показано, что химический состав матрицы метеоритов соответствует плесситу Максово. Отличие образца Сихотэ-Алинь в обилии включений муассонита переменного состава (табл. 5).

Выводы.

1. На ЮВ Фенноскандинавского щита впервые выявлены новые для данной территории минералы, генезис которых неизвестен. Октиббегит, аварунит, самородный никель, латунь и др. в коматиитовых базальтах и их интрузивных аналогах являются носителями информации о возникновении вмещающих их пород и эволюции всей системы.

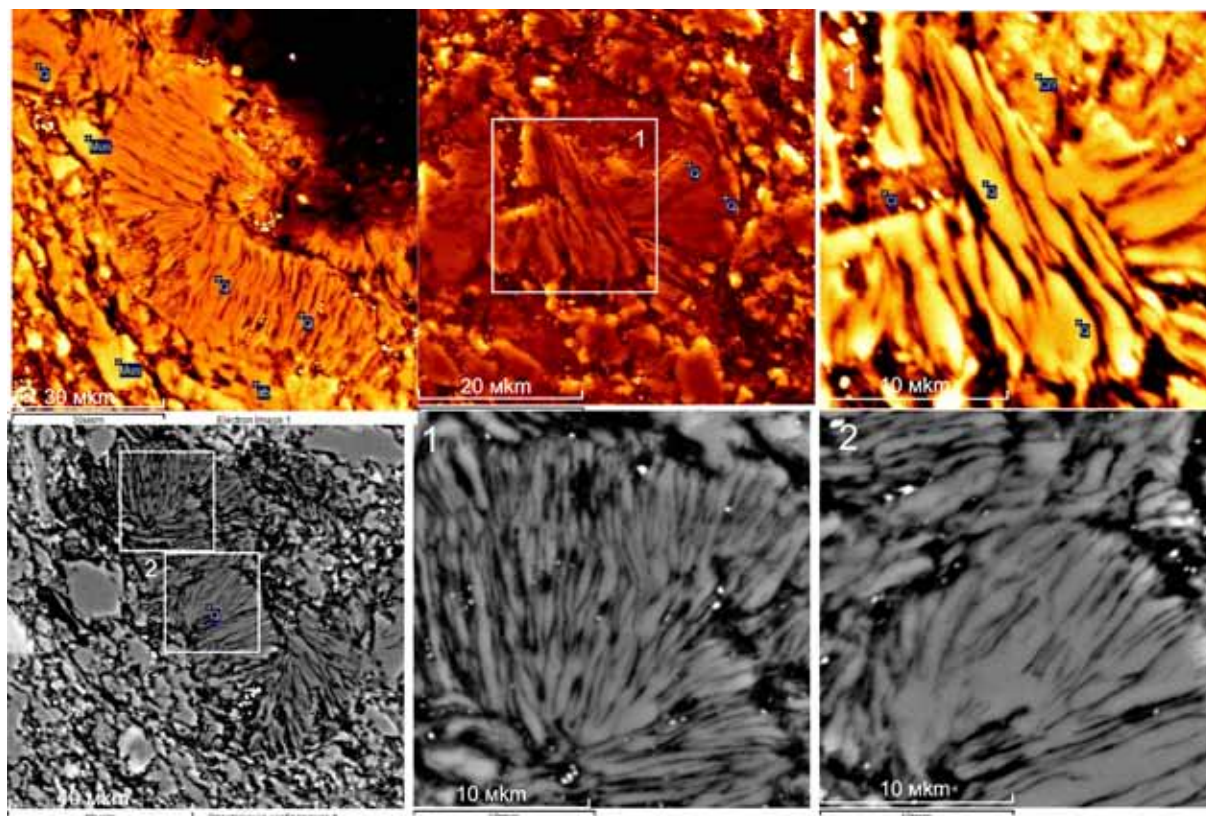


Рис. 11. «Коэзит» в скв. 30, гл. 65.3.

2. Впервые обнаружены новые минералы: плессит, камасит, тенит, «ярлонгит» (или его аналог – ?), «коэзит», муллит и др. в Онежской структуре, расположенной в северной половине Онежского озера и отличающейся от сопредельных территорий практически по всем природным параметрам [8, 12 и мн. др.].

3. Эталонные образцы железных метеоритов Сихотэ-Алинь и Чинге позволили сделать корректные выводы относительно состава найденных минералов как представителей космического тела.

Существует множество версий формирования Онежской структуры вследствие крайне сложной современной тектонической картины и небольшого количества изотопных датировок горных пород. Ранее авторами была геологически обоснована [2, 9 и др.] гипотеза образования астроблемы Онега в результате

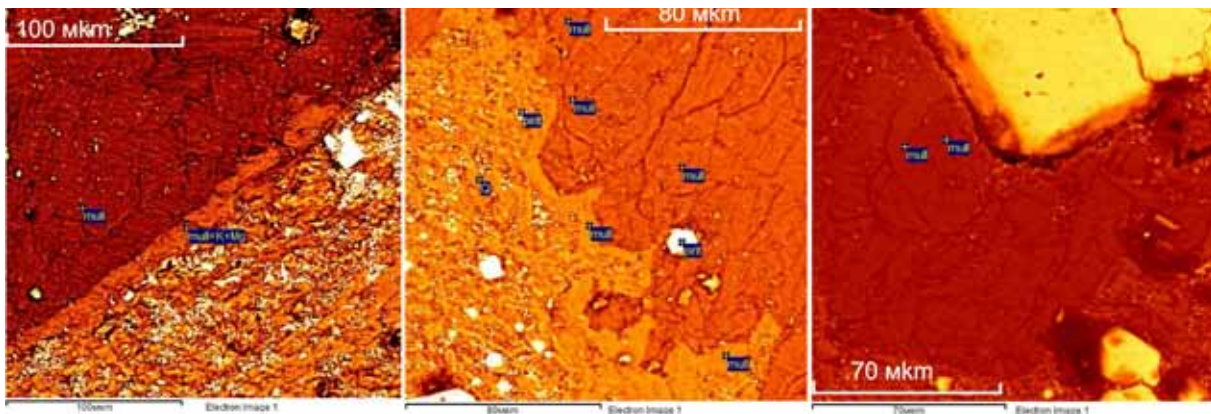


Рис. 12. Мулит в скв. 132, гл. 53.72.

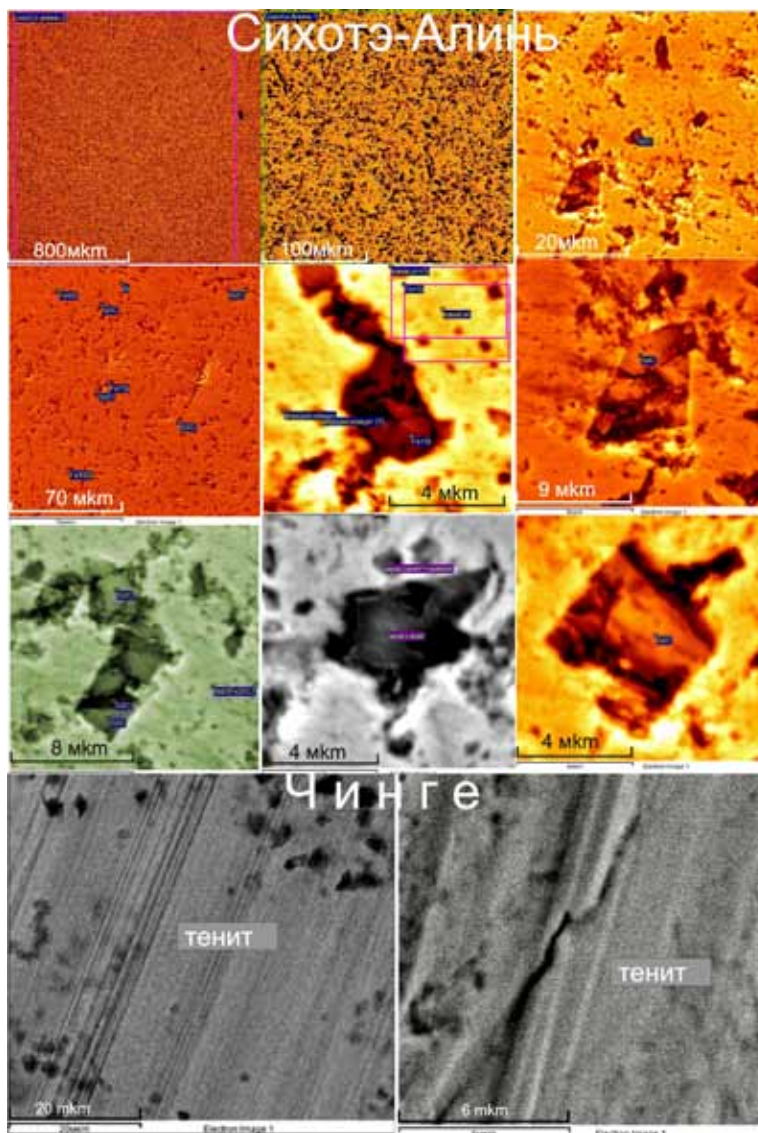


Рис. 13. Железные метеориты Сихотэ-Алинь (октаэдрит) и Чинге.

свидетельствуют о следах метеоритного удара на территории площадью не менее 100 км², что будет способствовать изменению стратегии изучения этой уникальной структуры.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 09-05-00376а.

формирования ударного кратера в период около 1.76 млн. лет назад. При этом возраст события может быть установлен по нами выявленным здесь цирконам (бадделеитам), содержащим иридий. Однако это предварительные данные. В основу гипотезы положены опубликованные геофизические данные [1] и авторские материалы разных лет. Предполагается, что расположенное почти в центре структуры Кимозёрское месторождение алмазов [12], которым посвящено множество работ разных авторов, может служить доказательством предлагаемой гипотезы. По [11], «наиболее интересны морфология объекта и ряд текстурно-структурных характеристик пород, не finding аналогов среди алмазопроявлений России». Широкое распространение лапиллей с пузырчатой и стекловатой текстурой (тектиты – ?), характерное обилие оливина и карбоната и т.д., также отмеченное и для «соломенских» брекчий [10], позволяют рассматривать как дополнительные аргументы в пользу космических событий на данной территории. Впервые полученные авторами данные о минералах (камасит, тэ́нит, плессит, а также «ярлонгит») – представителях железных и железокремнистых метеоритов

Таблица 2. Составы камаситов (Заонежье, скв. 132, гл. 149 м).

Элемент	Линия	Усл. конц.	k фактор	Корр. интенс.	Вес. %	Σвес. о %	Атом. %	Эталон
Кам-1								
Al	k_series	0.21	0.00151	0.4971	0.46	0.12	0.93	Al ₂ O ₃ 06.06.2008 07:33 AM
Si	k_series	0.53	0.00423	0.6266	0.92	0.11	1.80	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.69	0.00422	0.9800	0.76	0.11	1.34	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
S	k_series	0.31	0.00267	0.8497	0.40	0.09	0.68	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Mn	k_series	0.50	0.00502	0.9759	0.56	0.14	0.56	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	83.97	0.83967	1.0013	91.07	0.37	89.26	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	4.75	0.04753	0.8850	5.83	0.29	5.44	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Кам-2								
S	k_series	0.38	0.00329	0.8631	0.49	0.10	0.85	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Mn	k_series	0.58	0.00579	0.9771	0.66	0.14	0.67	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	87.63	0.87626	1.0008	97.05	0.28	96.77	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	1.44	0.01436	0.8807	1.81	0.22	1.71	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Кам-3								
Si	k_series	0.32	0.00252	0.6286	0.60	0.11	1.19	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.32	0.00196	0.9860	0.39	0.10	0.69	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
S	k_series	0.36	0.00307	0.8569	0.50	0.10	0.86	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Cr	k_series	0.53	0.00535	1.2527	0.51	0.10	0.54	Cr 06.06.2008 07:34 AM
Fe	k_series	79.13	0.79125	0.9995	94.48	0.32	93.41	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	2.61	0.02606	0.8824	3.53	0.26	3.32	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Кам-7								
Si	k_series	0.25	0.00195	0.6259	0.43	0.10	0.85	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Mn	k_series	0.65	0.00647	0.9779	0.73	0.14	0.74	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	87.60	0.87601	1.0019	95.98	0.29	95.69	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	2.30	0.02303	0.8819	2.87	0.24	2.72	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Кам-8								
Si	k_series	0.26	0.00207	0.6224	0.45	0.10	0.89	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.65	0.00402	0.9792	0.72	0.11	1.28	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.48	0.00478	0.9794	0.52	0.14	0.53	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	84.90	0.84898	1.0056	90.48	0.36	89.89	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	6.49	0.06487	0.8874	7.83	0.31	7.40	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Кам-9								
O	k_series	3.90	0.01313	1.3591	3.05	0.25	9.94	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Si	k_series	0.31	0.00246	0.6219	0.53	0.09	0.99	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.85	0.00521	0.9708	0.93	0.11	1.56	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
S	k_series	0.37	0.00317	0.8403	0.46	0.09	0.76	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Fe	k_series	78.93	0.78926	1.0018	83.59	0.79	78.15	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	7.29	0.07286	0.8932	8.66	0.31	7.70	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Tb	l_series	2.58	0.02204	0.9830	2.78	0.80	0.91	TbPO ₄ 06.06.2008 07:51 AM
Итоги					100.00			

Кам-10								
Si	k_series	0.24	0.00188	0.6249	0.42	0.11	0.83	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.46	0.0028	0.9830	0.51	0.11	0.92	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.55	0.00553	0.9782	0.63	0.15	0.63	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	84.50	0.845	1.0032	93.37	0.34	92.82	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	4.04	0.04044	0.8843	5.07	0.27	4.79	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Кам-11								
Si	k_series	0.24	0.00188	0.6249	0.42	0.11	0.83	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.46	0.0028	0.9830	0.51	0.11	0.92	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.55	0.00553	0.9782	0.63	0.15	0.63	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	84.50	0.845	1.0032	93.37	0.34	92.82	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	4.04	0.04044	0.8843	5.07	0.27	4.79	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			

Таблица 3. Составы тэнитов (Заонежье, скв. 132, гл. 149 м).

Элемент	Линия	Усл. конц.	k фактор	Корр. интенс.	Вес. %	Σ вес. %	Атом. %	Эталон
Тен-1								
Si	k_series	0.34	0.00272	0.6164	0.61	0.13	1.20	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.53	0.00939	0.9688	1.74	0.15	3.09	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
S	k_series	0.39	0.00332	0.8347	0.51	0.11	0.87	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Fe	k_series	73.36	0.7336	1.0132	79.74	0.46	78.54	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	14.18	0.14184	0.8981	17.40	0.43	16.30	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Тен-2								
Si	k_series	0.23	0.0018	0.6178	0.40	0.11	0.79	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.40	0.00861	0.9728	1.57	0.13	2.79	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
S	k_series	0.29	0.00252	0.8389	0.38	0.10	0.65	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Mn	k_series	0.45	0.00452	0.9819	0.50	0.14	0.50	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	76.47	0.76473	1.0115	82.12	0.41	81.14	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	12.40	0.12399	0.8956	15.04	0.36	14.13	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Тен-3								
O	k_series	4.79	0.01611	1.3622	3.85	0.30	12.15	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Si	k_series	0.28	0.00224	0.6222	0.50	0.11	0.89	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.57	0.00962	0.9761	1.76	0.13	2.86	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.52	0.00516	0.9746	0.58	0.14	0.53	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	71.24	0.71239	1.0039	77.82	0.46	70.26	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	12.61	0.12609	0.8929	15.49	0.37	13.30	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Тен-4								
Si	k_series	0.36	0.00282	0.6165	0.65	0.12	1.27	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.79	0.01098	0.9685	2.07	0.14	3.68	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
S	k_series	0.24	0.00205	0.8322	0.32	0.10	0.55	FeS ₂ 06.06.2008 07:33 AM
Fe	k_series	71.40	0.714	1.0136	79.12	0.41	77.81	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	14.28	0.14275	0.8986	17.84	0.39	16.69	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			

Ten-5								
O	k_series	6.35	0.02136	1.3566	4.79	0.30	14.79	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Si	k_series	0.46	0.00362	0.6208	0.75	0.11	1.32	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.57	0.00962	0.9715	1.65	0.12	2.63	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.48	0.00484	0.9743	0.51	0.13	0.46	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	72.79	0.72787	1.0048	74.20	0.45	65.59	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	15.80	0.15802	0.8950	18.09	0.37	15.21	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Ten-6								
Al	k_series	0.20	0.00146	0.4927	0.45	0.12	0.92	Al ₂ O ₃ 06.06.2008 07:33 AM
Si	k_series	0.32	0.0025	0.6220	0.55	0.11	1.08	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.78	0.00477	0.9775	0.87	0.12	1.54	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.61	0.00608	0.9785	0.68	0.14	0.68	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	82.50	0.825	1.0048	89.42	0.37	88.24	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	6.55	0.06546	0.8877	8.03	0.31	7.54	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-7								
O	k_series	5.81	0.01957	1.3663	4.41	0.30	13.74	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Si	k_series	0.29	0.0023	0.6222	0.48	0.11	0.86	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.58	0.00971	0.9760	1.68	0.13	2.70	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	k_series	75.34	0.7534	1.0028	77.85	0.44	69.48	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	13.41	0.13413	0.8923	15.58	0.36	13.22	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-8								
Si	k_series	0.28	0.0022	0.6177	0.51	0.11	1.01	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.08	0.00666	0.9720	1.28	0.13	2.28	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.73	0.0073	0.9822	0.85	0.15	0.86	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	73.91	0.73907	1.0111	83.58	0.41	82.86	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	10.78	0.10775	0.8943	13.78	0.37	12.99	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-9								
Si	k_series	0.19	0.00152	0.6189	0.34	0.10	0.68	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.40	0.00859	0.9750	1.59	0.12	2.84	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.61	0.00614	0.9815	0.69	0.15	0.70	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	76.82	0.76816	1.0101	84.31	0.39	83.48	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	10.53	0.10531	0.8935	13.07	0.35	12.31	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-10								
Si	k_series	0.31	0.00247	0.6105	0.56	0.12	1.12	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.59	0.00977	0.9557	1.82	0.14	3.31	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	k_series	73.21	0.7321	1.0167	78.68	0.77	79.35	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	13.03	0.13033	0.9054	15.73	0.39	15.09	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Tb	l_series	2.90	0.02484	0.9885	3.21	0.82	1.14	TbPO ₄ 06.06.2008 07:51 AM
Итоги					100.0			

Si	k_series	0.27	0.00216	0.6167	0.48	0.11	0.95	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.63	0.01004	0.9706	1.84	0.13	3.27	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	k_series	76.16	0.76159	1.0123	82.00	0.39	81.04	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	12.89	0.12893	0.8962	15.68	0.37	14.74	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-12								
O	k_series	5.03	0.01692	1.3582	3.89	0.28	12.24	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Si	k_series	0.42	0.0033	0.6219	0.70	0.10	1.26	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.56	0.0096	0.9738	1.69	0.12	2.74	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	k_series	74.37	0.74369	1.0039	77.89	0.43	70.19	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	13.45	0.13448	0.8930	15.83	0.36	13.57	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-13								
Si	k_series	0.25	0.00201	0.6117	0.44	0.11	0.89	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.56	0.00956	0.9580	1.74	0.13	3.16	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	k_series	76.69	0.76694	1.0150	80.67	0.77	81.53	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	11.62	0.11623	0.9037	13.73	0.37	13.20	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Tb	l_series	3.17	0.02711	0.9896	3.42	0.81	1.21	TbPO ₄ 06.06.2008 07:51 AM
Итоги					100.0			
Ten-14								
Si	k_series	0.32	0.00257	0.6219	0.58	0.11	1.14	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	0.69	0.00424	0.9772	0.78	0.11	1.40	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.48	0.00479	0.9797	0.54	0.15	0.55	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	81.33	0.81333	1.0063	89.30	0.37	88.61	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	7.08	0.07077	0.8885	8.80	0.32	8.31	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			
Ten-15								
O	k_series	3.64	0.01223	1.3692	2.95	0.26	9.51	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Si	k_series	0.26	0.00204	0.6202	0.46	0.10	0.85	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	k_series	1.14	0.00701	0.9744	1.30	0.12	2.17	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Mn	k_series	0.57	0.00569	0.9768	0.65	0.15	0.61	Mn 06.06.2008 07:35 AM
Fe	k_series	72.33	0.72326	1.0058	79.81	0.45	73.82	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	k_series	11.93	0.11931	0.8929	14.83	0.37	13.05	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.0			

Таблица 4. Составы «ярлонгита» и рассчитанные формулы из участка Максово (рис. 11).

Формула	Элемент	Усл. конц.	k фактор	Корр. Инт.	Вес. %	Сигма вес. %	Атом. %	Эталон
Cr1.5Fe6NiC4	C	3.37	0.03369	0.2054	9.58	1.92	32.88	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	27.09	0.27085	1.1123	14.23	0.60	11.28	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Fe	106.80	1.06795	0.9581	65.13	1.59	48.07	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	16.68	0.16679	0.8815	11.06	0.78	7.76	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			

Cr(Fe,Mn)5NiC23	C	15.46	0.15458	0.2737	40.92	0.77	76.23	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	12.61	0.1261	1.0145	9.01	0.21	3.88	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Mn	1.06	0.01063	0.887	0.87	0.15	0.35	Mn 06.06.2008 07:35 AM
	Fe	49.67	0.49672	0.8915	40.37	0.58	16.18	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	10.24	0.1024	0.8405	8.83	0.29	3.36	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			
Cr(Fe,Mn)5NiC26	C	19.76	0.19756	0.2838	43.81	0.68	78.30	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	13.73	0.13735	1.0063	8.59	0.19	3.55	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Mn	1.46	0.01457	0.8806	1.04	0.14	0.41	Mn 06.06.2008 07:35 AM
	Fe	54.01	0.54007	0.8850	38.42	0.52	14.77	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	10.80	0.10802	0.8364	8.13	0.26	2.97	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			
CrFe5NiC7	C	3.22	0.03225	0.2170	17.75	1.05	49.99	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	11.41	0.11407	1.0837	12.58	0.31	8.18	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Fe	45.09	0.45095	0.9427	57.16	0.83	34.61	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	9.14	0.09139	0.8726	12.51	0.42	7.21	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			
CrFe.Mn)5NiC5	C	2.45	0.02447	0.2088	2.54	0.93	39.90	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	14.20	0.14201	1.0935	13.90	0.30	10.21	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Mn	1.57	0.0157	0.9556	1.76	0.22	1.22	Mn 06.06.2008 07:35 AM
	Fe	52.03	0.52028	0.9543	58.36	0.74	39.92	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	11.06	0.1106	0.8809	13.44	0.40	8.75	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			
Cr(Fe,Mn)5NiC7	C	3.42	0.03422	0.2169	16.92	0.94	48.51	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	12.80	0.12799	1.0863	12.63	0.29	8.37	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Mn	1.24	0.01242	0.9435	1.41	0.21	0.88	Mn 06.06.2008 07:35 AM
	Fe	50.65	0.5065		57.53	0.76	35.48	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	9.38	0.09377	0.8729	11.51	0.39	6.76	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги			100.00				
CrFe5NiC25	C	11.47	0.1147	0.2763	41.61	1.15	76.74	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	9.15	0.09152	1.0153	9.04	0.34	3.85	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Fe	36.51	0.3651	0.8888	41.18	0.91	16.33	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	6.84	0.0684	0.8387	8.18	0.46	3.08	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			
Cr(Fe,Mn)5NiC9	C	3.26	0.03258	0.2235	20.84	1.17	54.94	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	8.91	0.08914	1.0734	11.87	0.34	7.23	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Mn	0.96	0.00956	0.9345	1.46	0.24	0.84	Mn 06.06.2008 07:35 AM
	Fe	35.41	0.35415	0.9360	54.09	0.92	30.66	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	7.13	0.07131	0.8682	11.74	0.47	6.33	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			
Cr(Fe,Mn)5NiC7	C	3.39	0.03391	0.2164	16.84	0.94	48.37	C 06.06.2008 06:31 AM
	Cr	13.34	0.13336	1.0819	13.24	0.30	8.79	Cr 06.06.2008 07:34 AM
	Mn	1.18	0.01177	0.9444	1.34	0.21	0.84	Mn 06.06.2008 07:35 AM
	Fe	49.35	0.49346	0.9438	56.17	0.75	34.70	Fe 06.06.2008 07:35 AM
	Ni	10.10	0.10098	0.8742	12.41	0.40	7.29	Ni 06.06.2008 07:35 AM
	Итоги				100.00			

Таблица 5. Составы метеоритов Сихотэ-Алинь и Чинге (рис. 12).

Элемент	Линия	Усл. конц.	k фактор	Корр. интенс.	Вес. %	Сигма вес. %	Атом. %	Эталон
Сихотэ-Алинь-1								
C	K_SERIES	1.43	0.01432	0.1772	7.65	0.30	26.87	C 06.06.2008 06:31 AM
Si	K_SERIES	4.36	0.03457	0.6577	6.28	0.07	9.43	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	K_SERIES	0.23	0.00142	0.9569	0.23	0.03	0.31	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	K_SERIES	81.14	0.81139	0.9749	78.75	0.41	59.48	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	K_SERIES	4.17	0.04168	0.8791	4.49	0.10	3.22	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Tb	L_SERIES	1.74	0.01491	0.9616	1.72	0.31	0.46	TbPO ₄ 06.06.2008 07:51 AM
Er	L_SERIES	0.90	0.00761	0.9466	0.89	0.21	0.23	ErPO ₄ 6-июн-2008 07:52 AM
Итоги					100.00			
Сихотэ-Алинь-2								
C	K_SERIES	1.50	0.01499	0.1768	8.11	0.30	28.06	C 06.06.2008 06:31 AM
Si	K_SERIES	4.49	0.03558	0.6597	6.51	0.07	9.63	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
P	K_SERIES	0.20	0.00125	0.9571	0.20	0.03	0.27	LaPO ₄ 06.06.2008 07:49 AM
Fe	K_SERIES	79.45	0.79455	0.9733	78.05	0.41	58.10	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	K_SERIES	4.28	0.04282	0.8783	4.66	0.10	3.30	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Tb	L_SERIES	1.74	0.01489	0.9598	1.73	0.31	0.45	TbPO ₄ 06.06.2008 07:51 AM
Er	L_SERIES	0.72	0.00616	0.9447	0.73	0.21	0.18	ErPO ₄ 6-июн-2008 07:52 AM
Итоги					100.00			
Камасит								
Fe	K_SERIES	89.13	0.89126	1.0091	91.66	1.05	93.92	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	K_SERIES	4.31	0.04315	0.8935	5.01	0.35	4.88	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Tb	L_SERIES	3.19	0.02732	0.9951	3.33	1.05	1.20	TbPO ₄ 06.06.2008 07:51 AM
Итоги					100.00			
Fe+Si								
Si	K_SERIES	59.31	0.46998	1.0433	78.39	2.13	87.83	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Fe	K_SERIES	13.63	0.13629	0.8698	21.61	2.13	12.17	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Камасит + Si								
Si	K_SERIES	2.49	0.01972	0.6344	4.16	0.19	7.97	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Fe	K_SERIES	84.72	0.84723	0.9976	90.17	0.38	86.84	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	K_SERIES	4.71	0.04713	0.8839	5.66	0.35	5.19	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Феррдисилицит (?)								
Si	K_SERIES	9.56	0.07578	0.6784	14.39	1.09	25.05	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Fe	K_SERIES	81.69	0.8169	0.9737	85.61	1.09	74.95	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Феррдисилицит (?)								
Si	K_SERIES	8.59	0.0681	0.6724	12.81	1.01	22.61	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Fe	K_SERIES	84.95	0.84946	0.9765	87.19	1.01	77.39	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Fe+Si								
Si	K_SERIES	2.88	0.02279	0.6446	5.07	0.84	9.61	SiO ₂ 06.06.2008 07:47 AM
Fe	K_SERIES	82.70	0.82697	0.9906	94.93	0.84	90.39	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			
Fe	K_SERIES	88.93	0.88929	1.0050	94.55	0.78	94.80	Fe 06.06.2008 07:35 AM
Ni	K_SERIES	4.51	0.04511	0.8847	5.45	0.78	5.20	Ni 06.06.2008 07:35 AM
Итоги					100.00			

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глубинное строение и сейсмичность Карельского кратона и его обрамления. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2004. 353 с.
2. История Земли в галактических и солнечных циклах / Куликова В.В., Куликов В.С., Бычкова Я.В. и др. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2005. 250 с.
3. Кулик Л.А. К вопросу о самородном железе // Журнал геофизики. 1937. Т. VII. № 2-3. С. 151-163.
4. Куликов В.С., Куликова В.В. К геологии района оз. Калгачинского, Ветреный Пояс // Геол. и полезн. ископ. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1976. С. 29-33.
5. Куликов В.С., Куликова В.В. О расчленении вулканогенных толщ основного состава р-на оз. Вожмозеро – оз. Кирич, Ветреный Пояс // Геология и петрография. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1978. С. 3-8.
6. Куликова В.В., Куликов В.С. Калгачинский вулканический центр на ЮВ окраине Балтийского щита // Вулканизм и связанные с ним процессы. Вып. 2. Вулканические центры, их строение, петрология и полезные ископаемые, Тез. докл. VI Всес. вулкан. совещ. Петропавловск-Камчатский, 1985 г. Петропавловск-Камчатский: Ин-т вулканологии ДВНЦ РАН, 1985. С. 46-48.
7. Куликова В.В., Фурман В.Н., Куликов В.С. и др. Можно ли найти метеоритное вещество на Ветреном Поясе (ЮВ окраина Балтийского щита) // Вопросы геологии и магматизма докембрия Карелии. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1992. С. 58-62.
8. Куликова В.В., Куликов В.С. Иридийсодержащие цирконы в шунгитовых породах Онежской структуры // Режим доступа: <http://www.minsoc.ru/FilesBase/2008-2-20-0.pdf>.
9. Куликова В.В., Куликов В.С., Бычков А.Ю. Докембрийская астроблема «ОНЕГО», Центр. Карелия // Матер. совещ. «Тектоника земной коры и мантии. Тектонические закономерности размещения полезных ископаемых». Т. 1. М., 2005. С. 368-371.
10. Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Олонекская диабазовая формация // Тр. СПб. об-ва естествоисп. 1888. Т. 19. 370 с.
11. Устинов В.Н., Загайный А.К., Смит К.Б. и др. Раннепротерозойские алмазоносные кимберлиты Карелии и особенности их формирования // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 9. С. 963-977.
12. Ушков В.В. Кимозёрское проявление алмазоносных кимберлитов в Онежской структуре // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН. 2001. № 3. С. 94-98.
13. Рамдор П. О широко распространённом парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации (с некоторыми данными по новым и недостаточно описанным минералам) // Геология рудных месторождений. 1967. № 2. С. 32-43.
14. Kulikov V.S., Bychkova Ya.V., Kulikova V.V. et al. The Vetreny Poyas (Windy Belt) subprovince of south-eastern Fennoscandia: an essential component of the ca. 2.5-2.4 Ga Sumian large igneous provinces // Precambrian Res. 2010. N 183. P 589-601.
15. Режим доступа: <http://tunguska.tsc.ru/ru/science/bib/194049/1940/Kulik1940SamorodnoeZhelezo/?print=on>
16. Режим доступа: <http://www.spmi.ru/node/600>

О НЕКОТОРЫХ ФАКТОРАХ ЛОКАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ РОССИИ

Куприянова И.И.

ФГУП «Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», (ФГУП «ВИМС»),
Москва, kuprijan@aha.ru

ON SOME FACTORS OF THE BERYLLIUM DEPOSITS LOCALIZATION IN RUSSIA

Kupriyanova I.I.

FSUE «All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named After N.M. Fedorovsky»
(FGUP «VIMS»), Moscow, kuprijan@aha.ru

The variety of mineral species of beryllium deposits is due to a wide spectrum of geological factors determining the formation conditions and localization of ore areas. The article highlights the major ore provinces of Russia.

Бериллий обладает рядом уникальных свойств. У него самое низкое среди металлов сечение захвата нейтронов и самое высокое сечение их отражения, под действием радиоактивного облучения он испускает нейтроны. Бериллий – самый лёгкий металл, имеет высокое отношение прочности к весу, высокую жаро-

прочность, тугоплавкость, упругость и жёсткость, а также очень низкий коэффициент теплового расширения и высокую коррозионную устойчивость в химически активных средах. Металлический бериллий и керамика с использованием оксида бериллия обладают максимальной теплоёмкостью и теплопроводностью. Металл и его сплавы отличаются высокой электропроводностью. Благодаря этому он необходим в ряде высокотехнологичных промышленных отраслей (Редкие металлы, 2008):

1. телекоммуникационное оборудование и системы;
2. электроника, в т.ч. автомобильная;
3. аэрокосмическая и военная техника;
4. высокопрочные детали для экстремальных условий;
5. атомная энергетика и использование солнечной энергии.

Таким образом, объём потребления бериллия служит индикатором уровня технологического развития страны. К сожалению, СССР по производству бериллиевой продукции, которую выпускал Ульбинский завод в Усть-Каменогорске, отставал от США в 5 раз. После 1991 г. завод остался в Казахстане, где процветает по сей день, а в России действует лишь небольшое производство из вторичного сырья.

После свёртывания гонки вооружений и распада СССР мировое производство бериллия сильно сократилось. Сыграла роль замена токсичного бериллия в менее ответственных деталях сплавами Be-Al, Cu-Sn-P бронзой, пирографитом, а также миниатюризация аппаратуры. Но после 2004 г. добыча и переработка бериллиевых руд в США снова стремительно возрастает, а Китай для перевооружения своей армии за последние годы построил 4 новых предприятия от руды до конечной продукции. Учитывая это, в 2011 г. Росатом объявил о возобновлении добычи и строительства бериллиевого предприятия на базе богатого Ермаковского месторождения в Бурятии, которое отрабатывалось до 1989 г.

Диапазон физико-химических условий устойчивости промышленных минералов бериллия (берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$, берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, минералы группы гельвина $(\text{Mn, Fe, Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$, лейкофан $\text{CaNaBeSi}_2\text{O}_6\text{F}$) весьма широк (Franz, Morteau, 2002; Barton, Young, 2002), охватывая весь спектр процессов минералообразования от позднемагматических до низкотемпературных гидротермальных (Минералогия..., 1976). Соответственно, разнообразны генетические типы бериллиевого оруденения: пегматиты, грейзены, полевошпатовые метасоматиты, гидротермалиты (Генетические типы..., 1975; Закономерности..., 1977). Источником руд бериллия служат как собственные месторождения этого элемента, так и комплексные, в которых бериллий играет роль попутного компонента (табл. 1). При этом нельзя не отметить своеобразие каждого крупного месторождения, даже тех, которые объединены в один формационный тип. Вклад в МСБ бериллия разных формационных типов существенно различается (рис. 1) (Куприянова, Шпанов, Ануфриева, 2005). Наиболее богатые месторождения связаны со щелочно-гранитоидной формацией. Наше самое богатое Ермаковское месторождение относится к берtrandит-фенакитовым метасоматитам (Куприянова, Шпанов, Гальченко, 2009). С гранитами нормального ряда бывают связаны крупные месторождения, но богатые очень редки.



Рис. 1. Распределение запасов и ресурсов BeO по промышленным типам месторождений России.

Таблица 1. Формационная и промышленная систематика собственных месторождений бериллия.

Рудная формация	Геолого-промышленный тип	Минеральный тип, примеры месторождений (содержание BeO, %)	Магматическая формация
<i>Собственные месторождения</i>			
1. Берtrandитовая	1. Берtrandит-аргиллизитовые метасоматиты (вулканогенно-гидротермальные)	1) Флюорит-берtrandитовый (Спор-Маунтин (0.72), Сьерра-Бланка (1.5), США). 2) Берtrandитовый (Орот (0.35), Бутуй, Россия)	Фтористые риолиты и трахиты
2. Берtrandит-фенакитовая	2. Берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты (плутоногенно-гидротермальные)	1) Флюорит-берtrandит-фенакитовый (Ермаковское (1.3), Ауник (0.18), Россия) 2) Флюорит-лейкофановый (Окуновское (0.50), Россия).	Щелочно-гранитоидная
3. Фенакит-гентгельвиновая	3. Бериллиеносные полевошпатовые метасоматиты (приразломные и плутоногенные)	1) Гентгельвиновый (Перга (0.54), Украина). 2) Фенакитовый (Метасоматитовое, Украина; Тор-Лейк (0.76), Канада). 3) Лейкофановый (Диабазовое (0.30), Белоруссия)	
4. Берилловая	4. Берилл-слодяные метасоматиты и минерализованные зоны дробления	1) Изумрудно-берилловый (Мальшевское (0.14), Россия) 2) Фенакит-берилловый (Снежное (0.90), Россия) 3) Флюорит-берилловый (Боевское (0.12), Россия) 4) Эвклаз-берtrandит-берилловый (Редскин-Шток (2), США).	Гранит-лейкогранитовая
<i>Комплексные месторождения</i>			
5. Бериллий-флюоритовая	5. Бериллий-флюоритовые апокарбонатные метасоматиты	1) Фенакит-флюоритовый (Вознесенское (0.06), Россия). 2) Хризоберилл-флюоритовый (Пограничное (0.247), Россия; Солнечное, Казахстан)	Субщелочные граниты литий-фтористого типа
6. Бериллий-молибден-вольфрамовая	6. Комплексные (W, Mo, Sn, Bi, Be) кварцево-жильные зоны и штокверки.	1) Be-Mo-W-ый. (Инкур, Казыр (0.38), Россия; Коунрад, Казахстан). 2) Be-Sn-W-ый. (Спокойное, Шерловая Гора, Россия; Кара-Оба, Акча-Тау, Нура-Талды (0.3), Казахстан)	Гранит-лейкогранитовая
7. Бериллий-полиметалл-оловянная	7. Бериллий-оловорудные скарны	Бериллий-полиметалл-оловянный. (Уукса, Хопунвара, (0.1 – 0.8), Россия; Сырымбет, Казахстан; Айрон-Маунтин (0.7), США)	
8. Редкометалльно-пегматитовая	8. Редкометалльные пегматитовые жилы.	1) Берилл-колумбитовый (Квартальное, Липовый Лог Россия). 2) Берилл-сподумен-танталитовый (Завитая, Вишняковское, Россия; Белогорское, Казахстан)	

Закономерности образования месторождений обусловлены вариациями форм переноса и условиями осаждения бериллия в зависимости от температуры рудообразующей системы (Гинзбург, 1977; Соболева и др., 1984; Стунжас, Говоров, 1981). Миграция бериллия происходит в виде комплексных соединений, состав которых изменяется с понижением температуры:

Надкритические флюиды при высокой активности F	$[\text{BeF}_4]^{2-}$
Пегматиты, кварцево-жильные грейзеновые месторождения	$[\text{BeF}(\text{OH})_2]^-$, $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Be}_2\text{Si}_3\text{O}_9]^{2-}$, $[\text{BeSi}_3\text{O}_8]^{2-}$
Среднетемпературные гидротермалиты	$[\text{BeF}(\text{OH})]^{0-}$, $[\text{BeF}(\text{OH})_2]^-$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)\text{F}]^-$
Низкотемпературные гидротермалиты	$[\text{Be}(\text{CO}_3)\text{F}]^-$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$

Таким образом, ведущую роль в мобилизации и переносе бериллия играет фтор. Осаждение бериллия в рудах происходит в результате разложения комплексов при резком изменении pH, давления или при связывании фтора в виде флюорита при взаимодействии растворов с карбонатными или основными породами, богатыми кальцием.

Бериллиеносные провинции на территории России и сопредельных стран размещаются в разнообразной тектонической обстановке: на древних платформах (Восточно-Европейской и Сибирской); в складчатых областях (Урал); поясах рифтогенеза и областях горячих точек (Вост. Саян, Северо-Монголо-Забайкальский рифтогенный пояс, Буреино-Ханкайский массив) (рис. 2), наложенных на кратоны и складчатые сооружения (Куприянова, Шпанов, 2011). Наибольшие запасы и ресурсы бериллиевых руд находятся в Ю. Сибири – Вост. Саяне и Зап. Забайкалье (рис. 3). Каждой обстановке свойственны определённые формационно-промышленные типы оруденения.

На платформах известны редкометалльные пегматиты, размещение которых контролируется зонами палеорифтов и зеленокаменных поясов. Кроме того, для платформ характерны месторождения бериллия, сопровождающие крупные массивы гранитов рапакиви, которые приурочены к бортам авлакогенов.

На территории Восточно-Европейской платформы известны две бериллиеносные провинции: Карело-Кольская и Белорусско-Украинская, связанные с Салминским (Карельская субпровинция) и Коростень-

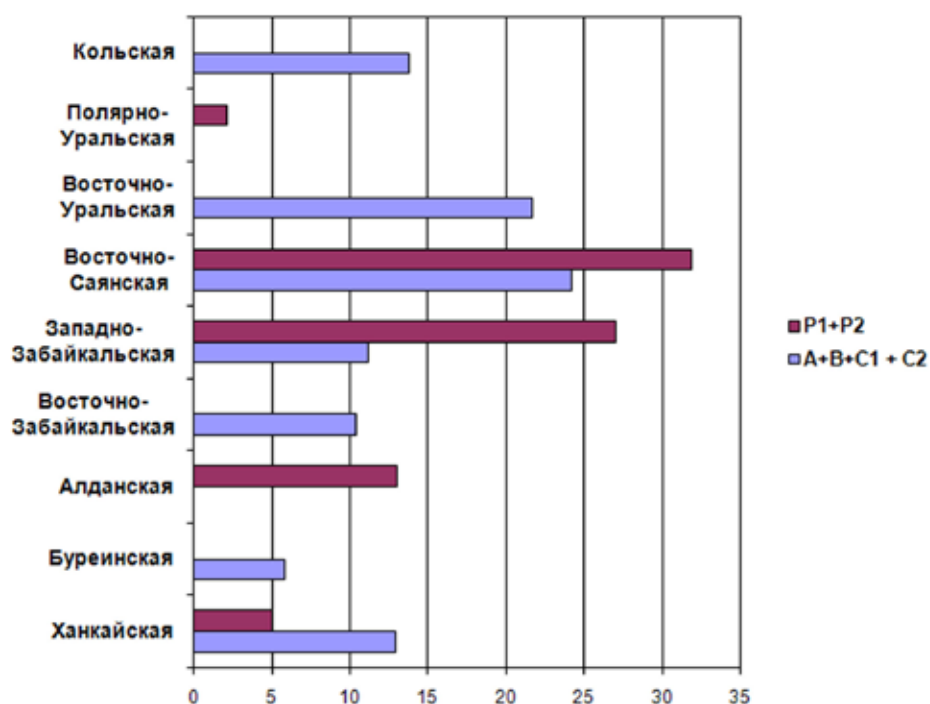


Рис. 3. Распределение запасов и ресурсов BeO по бериллиеносным провинциям России.

ским плутонами анортозит-рапакивигранитной группы, которые приурочены к палеопротерозойским (2.1-1.85 млрд. лет) складчатым поясам, наряду с кратонами, слагающими платформу. Внедрение плутонов происходило по долгоживущим ослабленным зонам, связанным с авлакогенами (рис. 4) (Ларин, 2011). Рудоносные заключительные фазы массивов сходны по составу и относятся к лейкогранитам, но вариации геологической позиции и состава субстрата вызвали существенные различия в минеральном составе руд.

Так, в Приладожской металлогенической зоне Питкярантский рудный р-н связан с заключительными фазами рапакивигранитного Салминского плутона, который приурочен к краевой части Свектофеннского протерозойского складчатого аккреционного пояса на его границе с Карельским кратоном архейского возраста (рис. 5). Внедрение массива происходило по мощной надвиговой зоне между этими структурами. Питкярантский рудный р-н с относительно малоглубинными и низкотемпературными флюорит-Ве-Fe-полиметаллическими месторождениями скарново-грейзен-пропилитового типа локализован в северо-

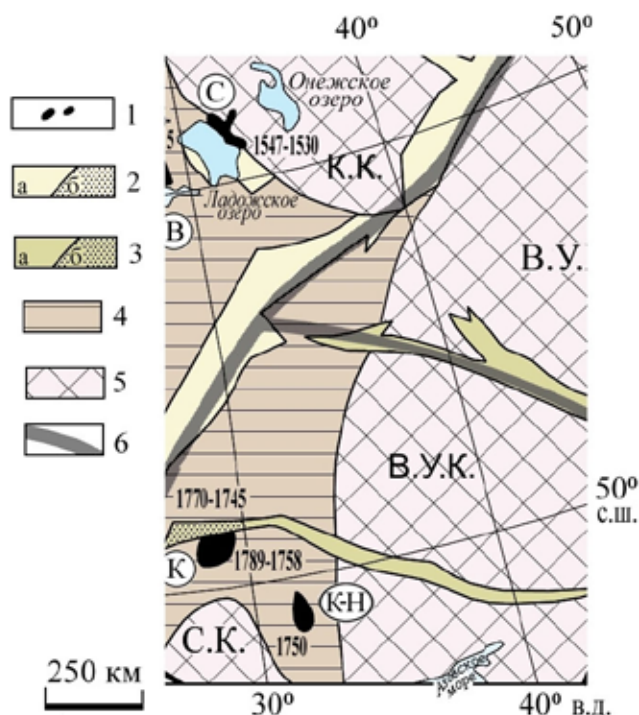


Рис. 4. Схема размещения плутонов рапакиви и ассоциирующих пород на Восточно-Европейской платформе (Ларин, 2011).

1 – рапакивигранитсодержащие плутоны, цифра – возраст массива в млн. лет; 2 – средне-рифейские авлакогены (а – амагматические или с базальтоидным магматизмом, б – с бимодальными вулканическими комплексами); 3 – ранне-протерозойские и раннерифейские авлакогены и рифтогенные трог (а – амагматические, б – с бимодальными вулканическими комплексами); 4 – аккреционные протерозойские складчатые пояса: Свектофеннский и Сарматский (2.1-1.85 млрд. лет) складчатые пояса; 5 – архейские кратоны (К.К. – Карельский, С.К. – Сарматский, В.У.К. – Волго-Уральский); 6 – раннепротерозойские сутурные зоны, разделяющие главные коровые сегменты Восточно-Европейской платформы. Массивы гранитов рапакиви (в кружках): К – Коростенский, С – Салминский.

западной экзоконтактовой зоне плутона в обрамлении характерных для этого района гранитогнейсовых куполов среди метаморфических толщ с горизонтами доломитовых мраморов и кальцифиров, которые играют главную рудолокализирующую роль. Бериллий в скарново-грейзеновых рудах представлен преимущественно Ве-везуианом и мелкокрапленным хризобериллом, т.е. практически неизвлекаем.

Для Белорусско-Украинской провинции характерны месторождения Ве, Та, Nb, Zr, REE типа полевошпатовых метасоматитов, которые сосредоточены в двух рудных районах, сходных по типу рудоносного магматизма рапакивигранитной формации, но различающихся позицией по отношению к Припятскому авлакогену и составом вмещающих пород (рис. 6) (Аксаментова, 2002; Металлические..., 2005). Эти факторы определили существенные различия в масштабе месторождений и минеральных типах руд.

В Северо-Западном блоке Украинского щита, который представляет собой раннедокембрийский микроконтинент, Пержанское бериллиевое месторождение расположено в зоне глубинных разломов на периферии Осницко-Микашевичского вулканоплутонического пояса (Припятского авлакогена) вблизи Коростенского плутона. Бериллиевое оруденение находится среди гранитов пержанского массива (рис. 7) и представлено гентгельвином, что отвечает условиям образования метасоматитов в относительно глубокой закрытой системе при повышенной щелочности, в которой амфотерный Ве ведёт себя как анион. Высокая активность F маркируется наличием алюмофторидов. Отложение руд обусловлено резким изменением pH, сопровождавшим метасоматический процесс.

В Белоруссии Диабазовое РЗЭ-бериллиевое месторождение значительно удалено от плутона и приурочено к выступу фундамента Осницко-Микашевичского пояса. Оруденение связано с гранитами житко-

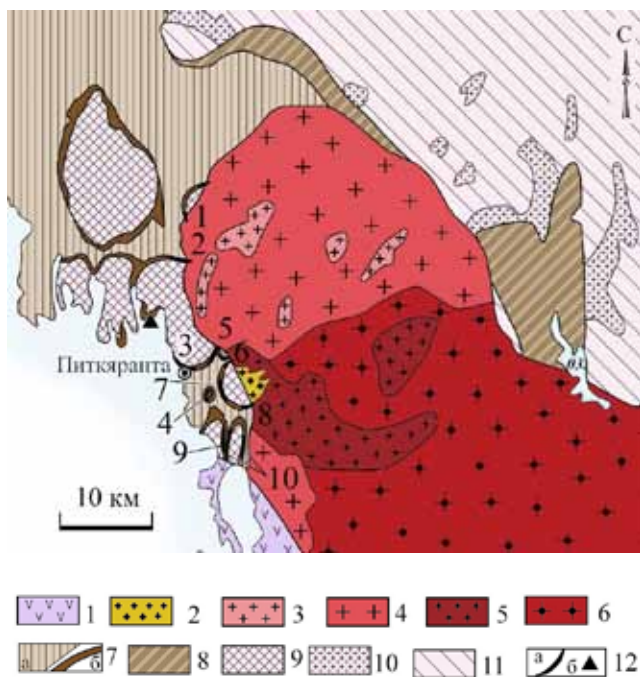


Рис. 5. Геологическое строение Салминского батолита и размещение месторождений Питкярантского рудного р-на (Ларин, 2011).

1 – вулканогенно-осадочные образования йотния (салминская свита); 2-6 – породы Салминского батолита: 2 – топазосодержащие граниты (Li-F граниты), 3 – мелкозернистые порфировидные биотитовые граниты; 4 – крупнозернистые биотитовые граниты; 5 – оvoidные биотит-роговообманковые граниты рапакиви с мелкозернистой основной массой; 6 – выборгиты и птерилиты; 7-11 – PR1 супракрустальные породы: 7 – свекокарельской складчатой области (сортавальская и ладожская серии); 8 – Карельского кратона; 9 – AR2-PR1 гнейсограниты куполов; 10 – AR2 граниты и мигматит-граниты Карельского кратона; 11 – ТТГ ассоциация; 12 – месторождения и рудопроявления: а – Sn-Be-полиметаллические месторождения Питкярантского рудного р-на; б – Мо рудопроявление Куйвиеми в кварц-полевошпатовых метасоматитах. Месторождения Питкярантского рудного р-на (цифры на схеме): 1-4 – скарново-пропилитовые Sn-полиметаллические: 1 – Юкан Коски, 2 – Кителы, 3 – Старое рудное поле, 4 – Хепоселька; 5-10 – скарново-грейзеново-пропилитовые Sn-Be и Sn-Be-полиметаллические: 5 – Новое рудное поле, 6 – Хопунваара, 7 – Люпикко, 8 – Южное Люпикко, 9 – Ристиниеми, 10 – Уукса.



Рис. 6. Схематическая геологическая карта фундамента Осницко-Микашевичского вулканического пояса по (Аксаментова, 1997; Металлические..., 2005).

Поздний протерозой: 1 – осадочно-вулканогенные породы овручской серии; 2 – ничипоровский габбро-долеритовый комплекс; 3 – збраньковская свита; 4 – березинский и пержанский комплексы (риолит-аляскитовая формация). Ранний протерозой: 5 – комплекс долеритовых даек; 6 – житковичский и коростенский комплексы (кварц-сиенит-гранитная и рапакиви-гранитная формации); 7 – кожановичская и сущанская свиты (латит-риолитовая формация); 8-10 – микашевичский и осницкий комплексы: 8 – граниты; 9 – гранодиориты; 10 – диориты, кварцевые диориты; 11 – клесовская серия (лептитовая формация); 12 – волхвинский комплекс (метагаббро-диабазовая формация); 13 – тетеревская серия (гнейс-сланцевый комплекс). Поздний архей: 14 – амфиболит-гнейсовый комплекс; 15 – купажинская серия, гнейс-гранулитовый комплекс. 16 – Пержанско-Сурожский разлом, ограничивающий Осницко-Микашевичский пояс (1); 17 – прочие разломы (2 – Туровско-Малынский); 18 – интрузивные массивы (цифры в кружках): 1 – Пержанский; 2 – Житковичский; 3 – Коростенский; 4 – Кишинский.

вичского комплекса, по возрасту и типу аналогичными пержанским, но руды локализованы не в гранитах, а в дайке диабазов (рис. 8). Вследствие этого они принадлежат к редкому лейкофановому типу, отвечающему ещё более щелочным условиям образования.

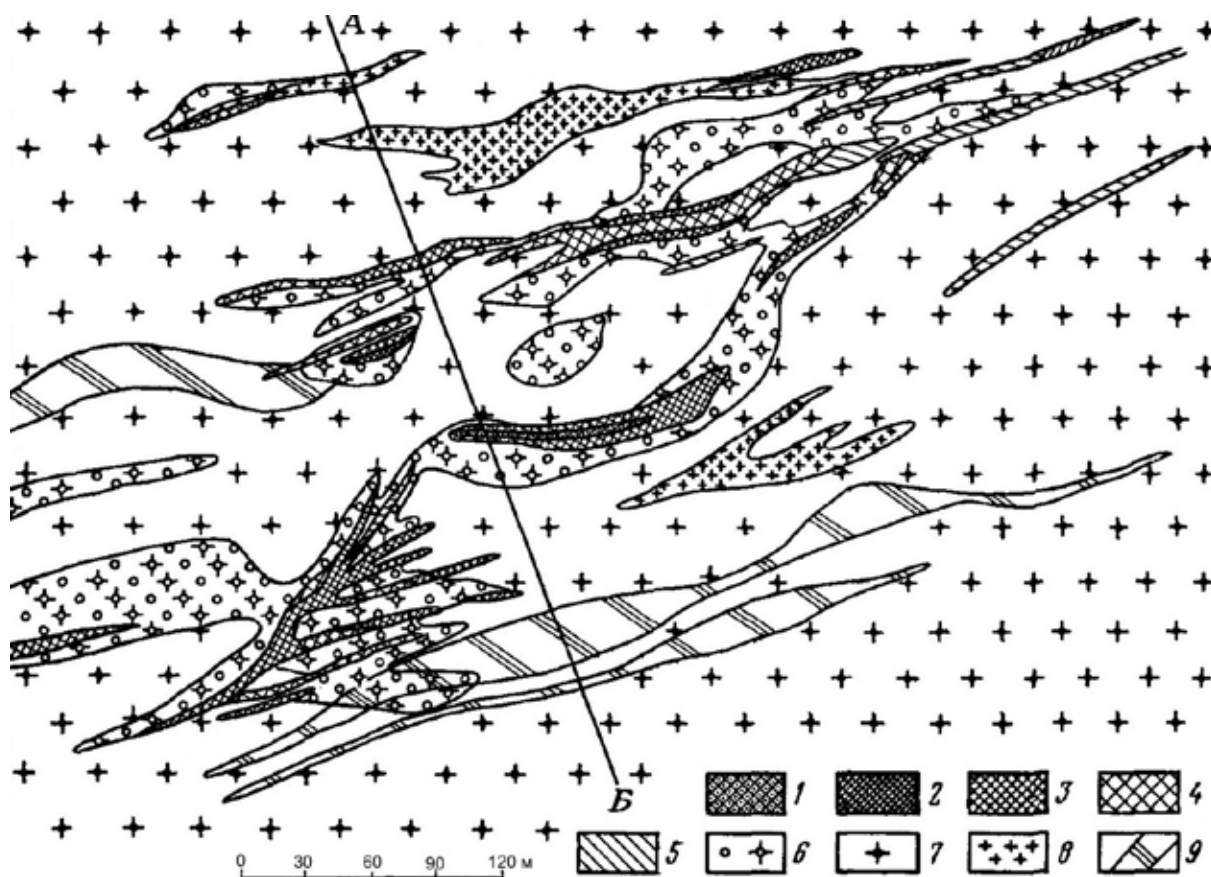


Рис. 7. Геологическая схема Пержанского месторождения (по С.Д. Металиди, С.Д. Яковенко, П.Б. Бильченко).

1 – кварц-альбитовые метасоматиты; 2 – кварц-сидерофиллитовые грейзены; 3 – слюдасто-полевошпатовые метасоматиты; 4 – полевошпатовые метасоматиты; 5 – кварц-полевошпатовые метасоматиты; 6 – изменённые граниты с голубым кварцем; 7 – гнейсовидные граниты; 8 – гранит-порфиры; 9 – проекции «слепых» рудных тел на дневную поверхность.

На территории Сибирской платформы бериллиевые месторождения известны в пределах Восточно-Алданского гранит-зеленокаменного пояса в Улканском рудном р-не, который входит в одноимённый вулcano-плутонический пояс раннепротерозойского возраста, приуроченный к рифтогенной впадине (ав-

лакогену) (Гурьянов, 2007). Месторождения полевошпатовых метасоматитов с берtrandитом, фенакитом и гельвином, сопровождаемые редкоземельным и тантал-ниобиевым оруденением, расположены в Северо-Учурском (Улканском) щелочногранитном массиве (рис. 9). Он имеет сложное многофазное строение, включает гибридные породы, что в значительной степени обусловило разнообразие состава редкометального оруденения: Be-REE с преобладанием берtrandита в гематит-полевошпатовых метасоматитах, Be-Zn гельвин-магнетит-сульфидные руды, Sn-W-(Li) грейзены и Be-Zr-Ta-Nb в щелочно-гранитных пегматитах.

В складчатых областях Центрально-Азиатского пояса бериллиевые месторождения связаны как с коллизионными, так и с рифтогенными гранитами, преи-

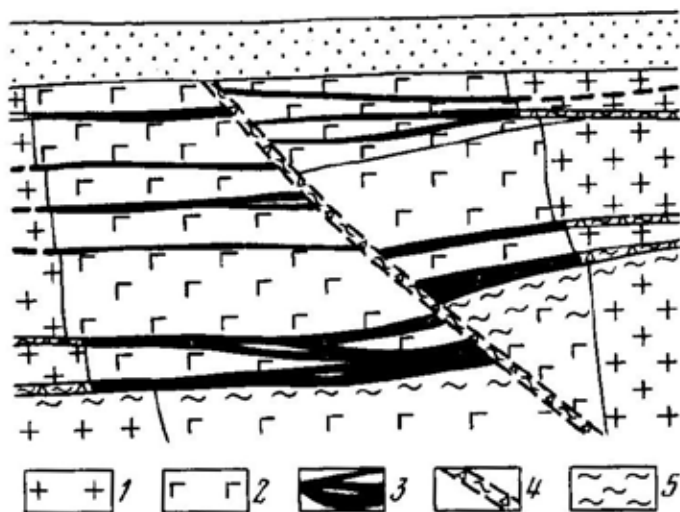


Рис. 8. Поперечный схематический разрез Диабазового месторождения (В.Н. Горбунов, 1972).

1 – гранитоиды, 2 – диабазы, 3 – рудные метасоматиты, 4 – зоны дробления пород, 5 – зоны смятия пород.

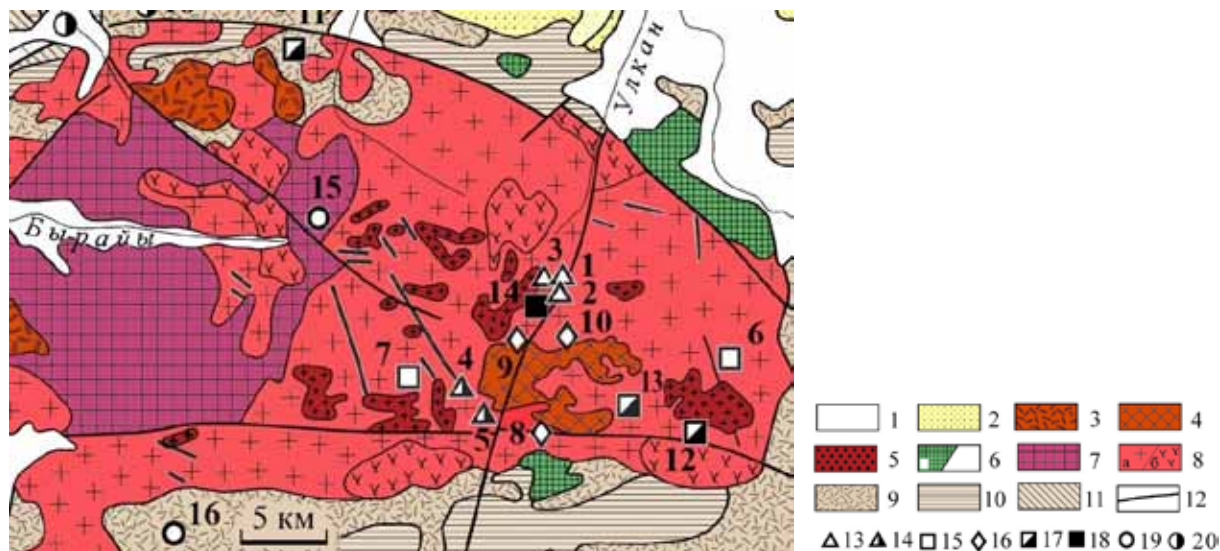


Рис. 9. Схематическая геологическая карта Улканского рудного р-на (Ларин, 2011; Гурьянов, 2007).

1 – четвертичные отложения; 2 – осадочные отложения гонамской свиты (R1); 3 – вулканогенно-осадочные породы бириндинской свиты уянской серии (вулканические породы представлены базальтоидами), 4 – амундалинский комплекс вулканогенно-экструзивных комендитов и онгориолитов, 4-8 – Северо-Учурский массив: 4 – щелочные граниты, 5 – мелкозернистые биотитовые граниты, 6 – габбро и габбродиабазы гекунданского комплекса, 7 – гибридные породы (габбродиабазы, диориты, кварцевые диориты, монзониты, кварцевые монзониты и сиениты), 8 – гранитоиды главной интрузивной фазы (а – крупнозернистые биотитовые, реже биотит-амфиболовые, граниты, б – сиениты и кварцевые сиениты), 9-11 – улканская серия: 9 – бимодальные вулканы элгэтэйской свиты (трахириолиты, трахириодациты, трахибазальты, базальты), 10 – трахибазальты улканской свиты, 11 – терригенные породы топориканской свиты; 12 – разломы; 13-20 – месторождения: 13 – Be-REE в гематит-кварц-полевошпатовых метасоматитах (1-Бугунда, 2-Южное, 3-Западное); 14 – Be-Zn в гелвин-диопсид-магнетит-пироксмангитовых метасоматитах (4-Гельвиновое, 5-Сфалеритовое); 15 – Sn-W-(Li) в грейзенах; 16 – Be-Zr-Ta-Nb в щелочно-гранитных пегматитах и штокшайдерах (8 – Ключ, 9 – Верхняя Бугунда, 10 – Северный Ныгвыган); 17 – REE-Zr-Nb в эгирин-арфведсонитовых альбититах; 18 – Ta-Nb-REE в минерализованных дайках грорудитов, экеритов и рокалитов; 19 – U-REE в эйситах; 20 – Au-U в зонах структурно-стратиграфических несогласий. Номера на схеме соответствуют названиям месторождений.

мущественно в энсиалических областях (Алтухов и др., 2005). Так, хотя Уральская складчатая область в целом относится к энсиматическому типу, Мурзинско-Адуйский и Конёвско-Карасьевский микроконтиненты (объединённые в Восточно-Уральскую субпровинцию) с сиалической корой включают крупные бериллиевые месторождения. Для Мурзинско-Адуйского микроконтинента характерны коллизионные граниты абиссального типа, с которым связан знаменитый район Изумрудных Копей (Куприянова..., 2002). Наличие изумрудов и необычное сочетание пегматитов и грейзенов в одном рудном поле определяется позицией района на границе Мурзинско-Адуйского сиалического микроконтинента и Толмачёвско-Асбестовского прогиба с офиолитовыми комплексами, рассечёнными региональным Сусанским разломом (рис. 10). В западной полосе среди гранитов наблюдаются тела микроклиновых керамических пегматитов. В экзоконтакте среди устойчивых диоритов и амфиболитов они сменяются альбит-микроклиновыми пегматитами с промышленным Be-Nb-Ta оруденением. К востоку стандартная зональность нарушается, т.к. пегматитовый расплав поступает в прогиб, в котором породы интенсивно дислоцированы в зоне мощного Сусанского разлома, и расплав подвергается расслоению с опережающей инфильтрацией флюидной составляющей. В результате развитие флюидно-магматической системы сдвигается в сторону грейзенового процесса, протекавшего в условиях десиляции под влиянием вмещающих ультрамафитовых комплексов. В устойчивых блоках возникают берилл-плагиоклазовые жилы промежуточной природы между пегматитами и кварцевыми жилами грейзенового типа, т.к. они формировались из неоднородной среды, в которой флюидная составляющая преобладала над расплавной. В участках интенсивной трещиноватости образуются протяжённые прожилково-метасоматические зоны с изумрудами. В целом, бериллий-изумрудные месторождения относятся к весьма своеобразной фации грейзенов, образованной по ультрабазитам в условиях повышенной глубинности.

В пределах Конёвско-Карасьевского микроконтинента в связи с гранитными массивами менее глубинного мезоабиссального типа известны грейзеновые флюорит-бериллиевое Боёвское (крупное, но бедное) и ряд кварцево-жильных Be-W месторождений.

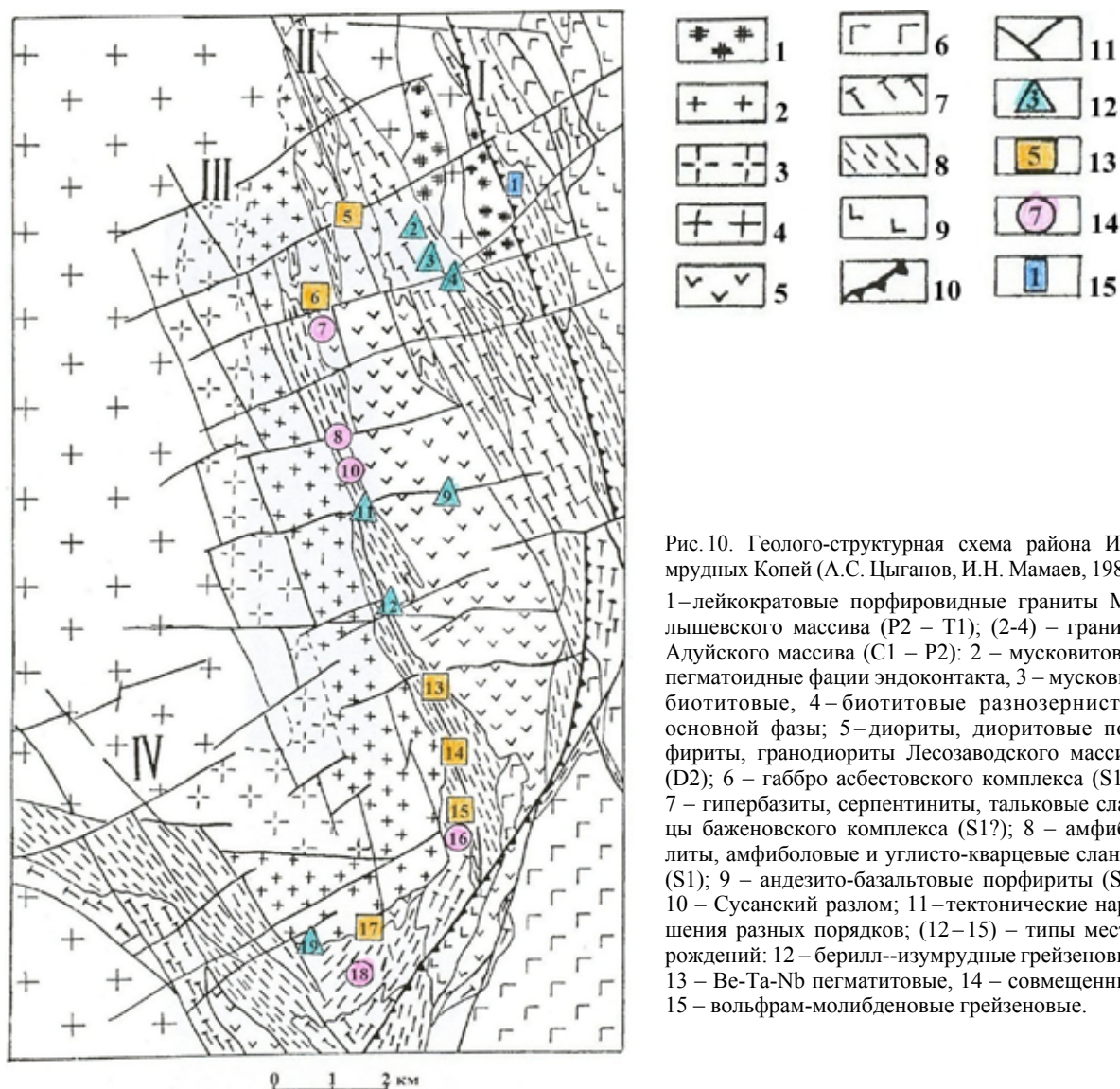


Рис.10. Геолого-структурная схема района Изумрудных Копей (А.С. Цыганов, И.Н. Мамаев, 1983). 1 – лейкокраповые порфировидные граниты Малышевского массива (P2 – T1); (2-4) – граниты Адуйского массива (C1 – P2): 2 – мусковитовые пегматоидные фации эндоконтакта, 3 – мусковит-биотитовые, 4 – биотитовые разномерные основной фазы; 5 – диориты, диоритовые порфиры, гранодиориты Лесозаводского массива (D2); 6 – габбро асбестовского комплекса (S1?); 7 – гипербазиты, серпентиниты, тальковые сланцы баженовского комплекса (S1?); 8 – амфиболиты, амфиболовые и углито-кварцевые сланцы (S1); 9 – андезит-базальтовые порфиры (S1); 10 – Сусанский разлом; 11 – тектонические нарушения разных порядков; (12–15) – типы месторождений: 12 – берилл-изумрудные грейзеновые, 13 – Be-Ta-Nb пегматитовые, 14 – совмещенные, 15 – вольфрам-молибденовые грейзеновые.

В провинциях Ю. Сибири, где сосредоточено более половины запасов бериллиевых руд России, масштабное развитие гранитоидного магматизма обусловлено влиянием суперплюмов («горячее теля Азии»). Возраст и металлогенические особенности гранитов различаются в Вост. Саяне и Зап. Забайкалье.

В Вост. Саяне бериллиевые месторождения (Радуга, Казыр, Снежное) связаны с развитием гранитоидного магматизма Южно-Сибирской транспрессивной дуги. Во время раннедевонского рифтогенеза она налагалась на комплексы островных дуг и задуговых бассейнов (R_3-O_1) в складчатой системе поздних байкалид, салаирид и каледонид (рис. 7.1), примыкающих к южной окраине Северо-Азиатского кратона (Сибирской платформы) (Модель..., 2003). Транспрессивные дуги характеризуются совмещением зон косых сдвигов и надвигов, что сопровождается процессами сжатия и приближает условия гранитообразования к коллизионным. Возникающие при этом нормальные и субшелочные граниты рудопродуктивны для бериллиевых месторождений грейзенового генетического типа – Казырское, Радуга, Снежное.

Металлогеническая провинция Зап. Забайкалья приурочена к северо-восточному флангу Северо-Монголо-Забайкальского внутриконтинентального рифтогенного вулканического пояса и отличается ярко выраженной флюорит-бериллиевой специализацией. Этот пояс рассекает террейны разной природы (Геодинамическая..., 2004): Хамар-Дабанский, Баргузинский, Верхне-Витимский с салической корой и Еравнинский с преобладанием метаморфизованных базальтоидов (рис. 11). Провинция включает оруденение трёх формаций: берtrandитовой (Орот, Бутуй), берtrandит-фенакитовой (Ермаковское, Ауник, Амандак) и фенакит-гентгельвиновой (Урма), которые сформированы в рифтогенной обстановке в связи со щелочными магматическими сериями раннемезозойского возраста и локализованы в останцах метаморфических

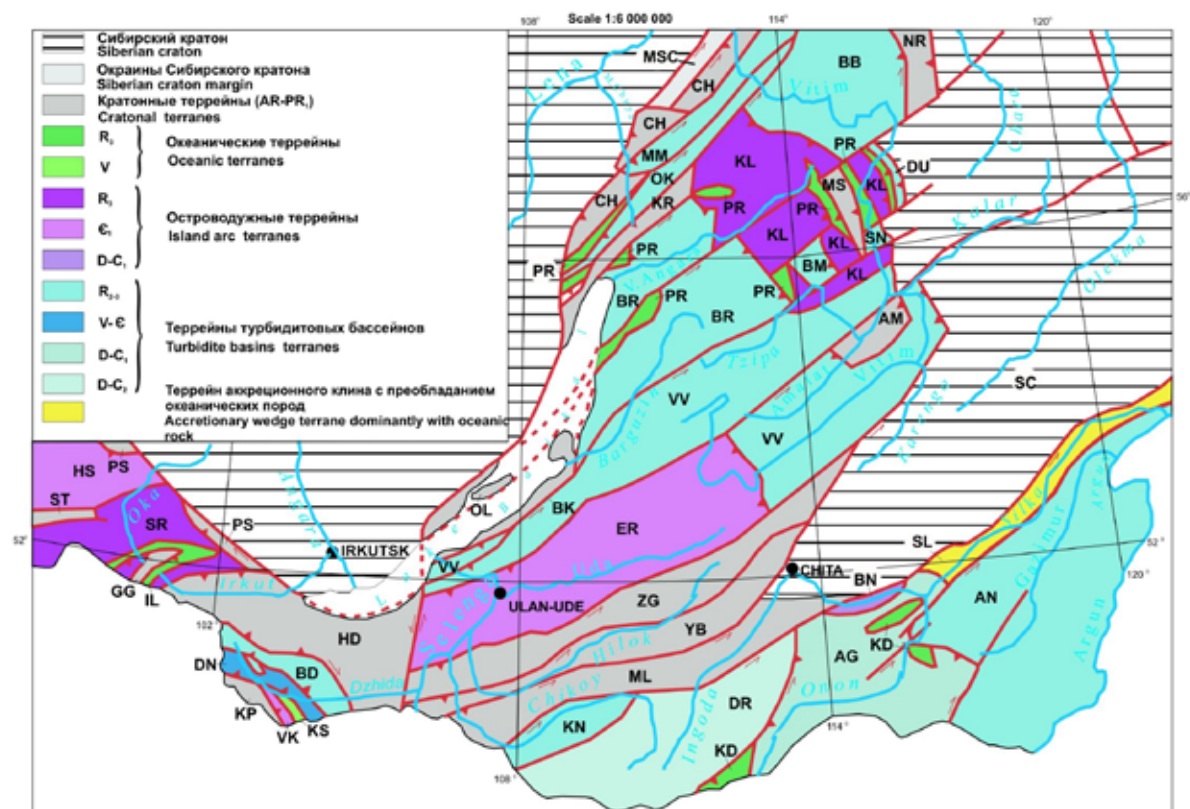


Рис. 11. Фрагмент геодинамического строения Зап. Забайкалья (Геодинамическая карта ..., 2003).

Террейны, включающие бериллиевые месторождения: ER и HS – островодужные Еравнинский и Хамсаринский террейны (ϵ_1); BR и VV – Баргузинский и Верхневитимский террейны турбидитовых бассейнов (R2-3), вмещающие Ангаро-Витимский батолит; HD, ZG и YB – Хамардабанский, Заганский и Яблоновый кратонные террейны.

пород раннепалеозойского возраста среди гранитоидов крупнейшего Ангаро-Витимского батолита. Локализация в регионе разных формационных типов обусловлена составом коры и интенсивностью щелочного магматизма, которая снижается от юго-запада к северо-востоку.

В Хамар-Дабанском кратонном террейне наблюдаются более крупные массивы малокуналейского комплекса. К одному из них – Таширскому – приурочены фенакит-гентгельвиновые месторождения типа полевошпатовых метасоматитов (рис. 12). В Еравнинском террейне известно крупное и богатое Ермаковское месторождение, локализованное в борту рифтогенной Кижингино-Кудунской впадины (рис. 13). Богатые руды месторождения формировались в благоприятной структурно-литологической ситуации под экраном габбро-диоритов (рис. 14). Помимо фенакита, руды содержат несколько бериллосиликатов, фиксирующих резкое повышение щёлочности рудообразования под влиянием высокой основности вмещающих и подстилающих пород. В Верхне-Витимском террейне месторождения Ауник и Амандак, расположенные среди переслаивания силикатных и карбонатных свит (рис. 15), включают только фенакит и берtrandит. По периферии зоны в относительно малоглубинных условиях возникли берtrandитовые объекты (Орот, Бутуй, Осеннее).

В юго-восточном сегменте Бурей-Цзямусинского супертеррейна (Ханкайском микроконтиненте) (рис. 2) расположены уникальные по масштабу Be-Li-флюоритовые месторождения Вознесенского рудного р-на. Они сформировались благодаря своеобразию геологической истории региона и воздействию «горячей точки» (мантийного диапира), обусловивших ряд благоприятных структурно-тектонических и петрологических факторов (Куприянова и др., 2005). Таким образом, редкометалльно-фторовой металлогенической специализации Ханкайского массива способствовала его гранитонасыщенность с повышенным кларком фтора и редких элементов. Кроме того, первичное обогащение докембрийских осадочных толщ фтором могло быть следствием их формирования в мелководных бассейнах в условиях аридного климата древнего протоконтинента.

Рудный район расположен в узле пересечения региональных глубинных разломов (рис. 16) (Рязанцев, 1973), которые уходят корнями в верхнюю мантию. Это способствовало поднятию мантийного (астеносферного) диапира, сопровождавшегося потоками глубинных флюидов и возникновению протяжённой

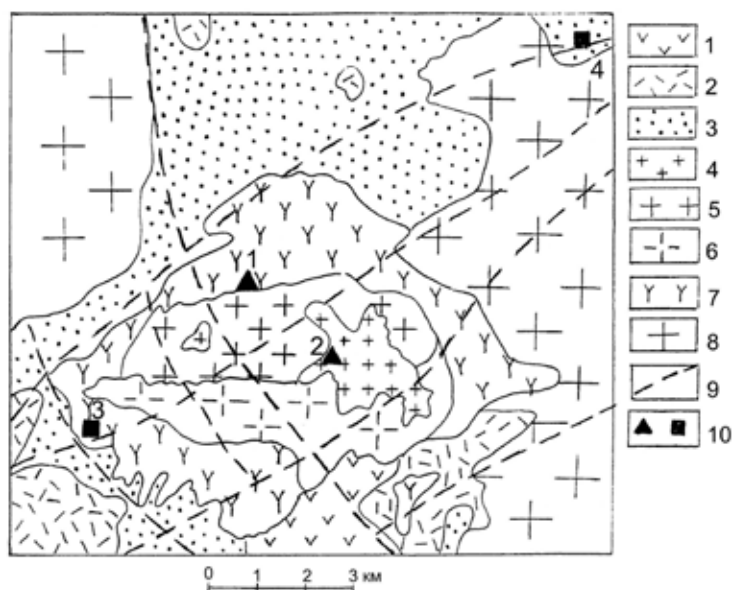


Рис. 12. Геологическая схема Таширского рудного р-на.

1 – трахиандезито-базальты, трахиандезиты Т-Ј1; 2 – трахиты, трахириолиты Т-Ј1; 3 – метапесчаники и сланцы (темникская свита PR2); 4-7 – породы Таширского массива: 4 – субщелочные граниты, лейкограниты; 5 – субщелочные граниты, гранит-порфиры, 6 – порфировидные субщелочные граниты, 7 – порфировидные кварцевые сиениты и субщелочные сиениты, 8 – среднепалеозойские двуполовошпатовые граниты; 9 – разломы; 10 – месторождения и рудопроявления (а – бериллия, б – флюорита): 1 – Урминское, 2 – Убур-Таширское, 3 – Наранское, 4 – Таёжное.



Рис. 13. Схема геологического строения Туркино-Ципиканского флюорит-бериллиевого рудного р-на (И.Я. Кузьмин, 1964).

1 – мезозойские отложения Амалатской впадины (конгломераты, песчаники, алевролиты); 2 – вулканогенно-терригенно-карбонатные свиты Е (эффузивы, сланцы, известняки, конгломераты, песчаники); 3 – субщелочные граниты и кварцевые сиениты малокуналейского комплекса; 4 – гранитоиды Ангара-Витимского батолита; 5 – габбро-диориты; 6 – гранито-гнейсы; 7 – разломы; 8 – месторождения: 1 – Ауникское, 2 – Амандакское.

по вертикали колонны гранитной магмы. Внедрение диапира зафиксировано наличием положительной гравитационной аномалии под Вознесенским рудным р-ном (рис. 17).

По периферии Вознесенского рудного р-на на удалении от узла пересечения глубинных разломов в зонах развития сравнительно неглубоких дизъюнктивных структур формировались более крупные массивы биотитовых гранитов, приуроченных к отрицательным гравитационным аномалиям. Они не имеют глубинных корней, представляют менее дифференцированную, чем протолитонитовые граниты, фацию и сопровождаются месторождениями олова касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-флюоритовой формаций (рис. 18). В противоположность этому, гранитный магматизм Li-F типа развивался в условиях узкого, но протяжённого по вертикали канала. Это обеспечило интенсивный поток глубинных флюидов и максимально полную дифференциацию расплавов. Она завершилась кристаллизацией гранитов литий-фтористого типа и образованием стрюверит-колумбитовых руд в апикальных частях гранитных массивов. Гранитные массивы с редкометальным оруденением сопровождаются внедрением дериватов мантийного состава, что подтверждает участие вещества глубинных диапиров в развитии рудно-магматических систем.

Инфильтрация постмагматических флюидов, обогащённых фтором, бериллием и литием через мощную пачку пористых органогенных известняков происходила по густой сети опережающих разломы трещин и зон брекчирования пород, которые служили рудоподводящими и рудораспределяющими каналами, экранированными непроницаемыми сланцевыми пластами и зонами пологих разломов.

Потоки глубинных щелочно-фторидных флюидов, поступавшие в течение длительного времени после кристаллизации гранитов (70-88 Ма), дополнительно привнесли большие массы F, Be, Li. В тесной связи с протолитонитовыми гранитами в O_3 -D₂ сформировались крупнейшие Be-Li-флюоритовые место-

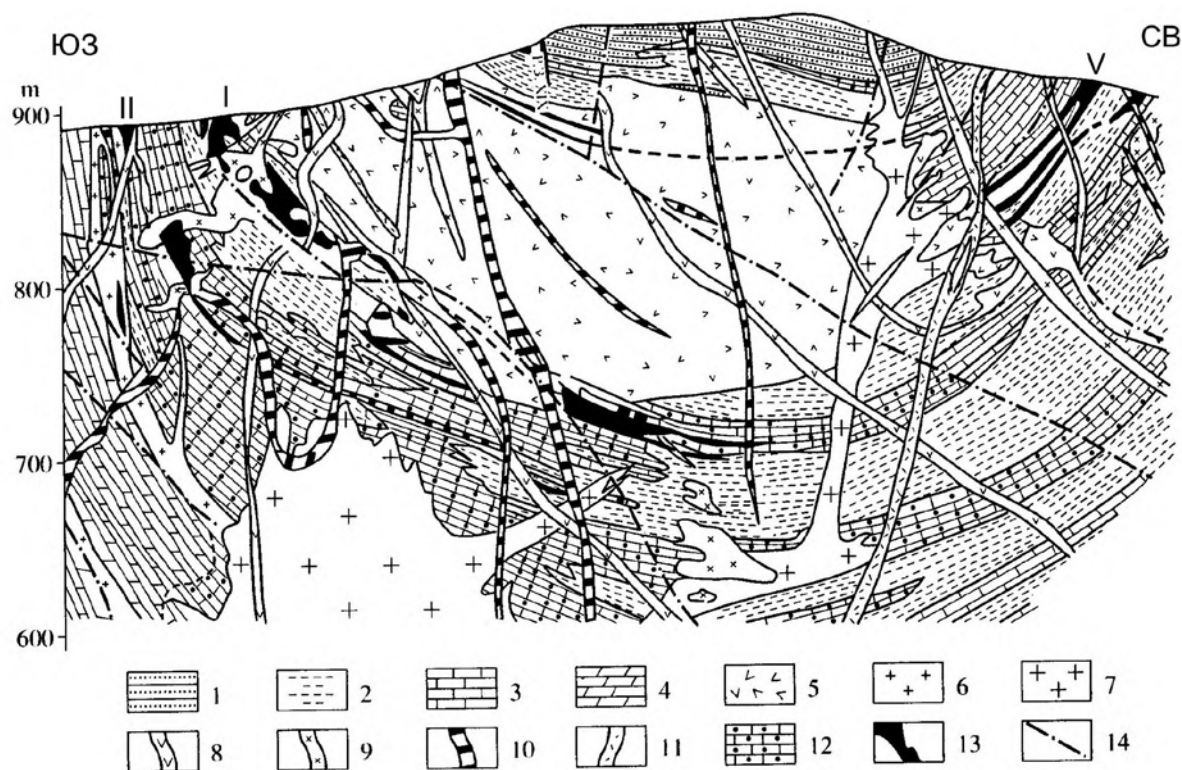


Рис. 14. Позиция Ермаковского месторождения в борту Кижингино-Кудунской рифтогенной впадины.

1 – вулканогенно-осадочные отложения (Сг1), выполняющие Кижингино-Кудунскую впадину; 2 – вулканогенные образования цаган-хунтеевской свиты (Т); 3 – отложения зун-муринской свиты (V-См1) (кристаллические известняки, доломиты, сланцы); 4 – гранитоиды куналейского комплекса (МЗ) (лейкограниты, граносиениты, сиениты); 6 – гранитоиды зазинского и баргузинского интрузивных комплексов (PZ); 6 – Ермаковское месторождение.

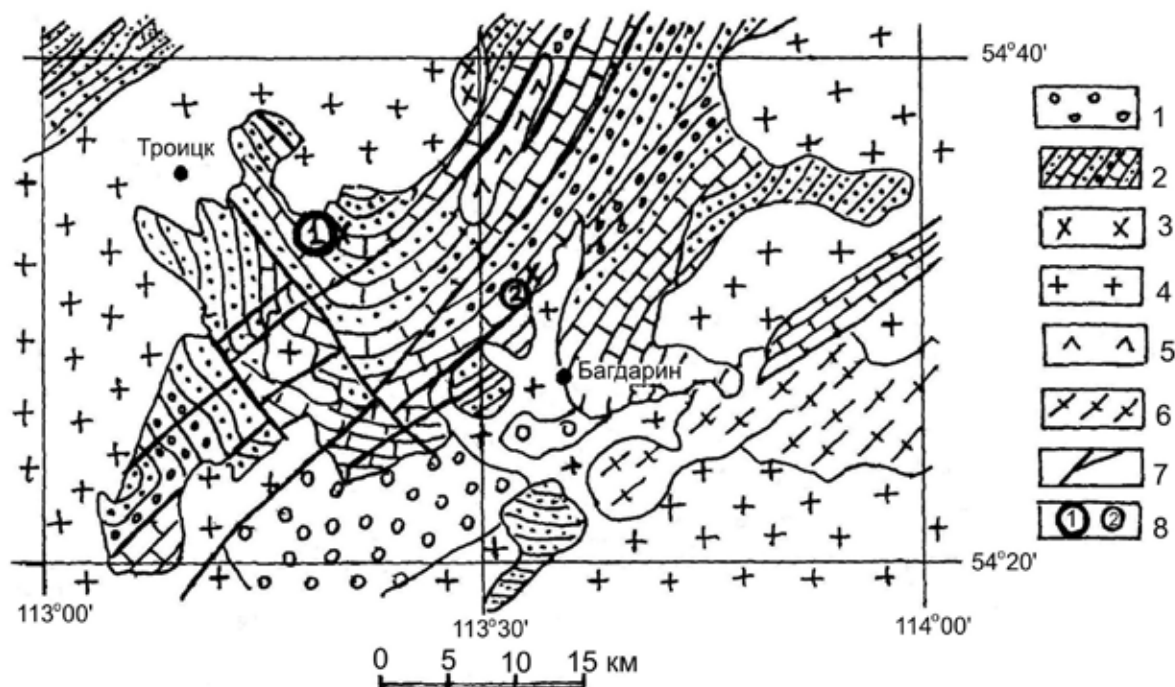


Рис. 15. Геологический разрез Ермаковского месторождения (по В.И. Гальченко).

1 – 6 – раннепалеозойские породы: 1 – метаморфизованные песчаники, 2 – амфибол-пироксен-биотитовые сланцы, 3 – известняки, 4 – доломиты, 5 – скаполитизированные габбро и габбро-диориты, 6 – биотитовые граниты и плагио-граниты; 7 – 11 – мезозойские интрузии и дайки: 7 – субшелочные лейкократовые граниты и кварцевые сиениты, 8 – диоритовые порфиры, 9 – сиенит-диоритовые порфиры, 10 – сиенит-порфиры, 11 – фельзит-порфиры; 12 – 13 – метасоматические образования: 12 – везувиан-гранат-диопсидовые скарны, 13 – флюорит-бериллиевые рудные зоны; 14 – разрывные нарушения. Римские цифры – №№ рудных зон.



Рис. 16. Схема геологического строения Вознесенского рудного р-на (по М.Д. Рязанцевой).
На врезке – схема сквозных тектонических структур (Рязанцев, 1973).

1 – кайнозойские депрессии; 2 – терригенные породы (С1); 3 – карбонатные породы (С1); 4 – метаморфические породы (PR) (провесы кровли в гродековском массиве); 5 – неогеновые базальты; 6 – девонские вулканиты; 7 – григорьевские граниты; 8 – гродековские граниты; 9 – габбродиориты и монцониитоиды; 10-11 – граниты вознесенского комплекса: 10 – биотитовые лейкократовые, 11 – биотит-протолизионитовые; 12 – чапаевское габбро; 13-15 – тектонические нарушения: 13 – зоны дробления, 14 – взбросы и сдвиги, 15 – надвиги; 16 – главные месторождения: флюорита (а), олова (б).
Интрузивные массивы (цифры в кружках): 1 – Гродековский, 2 – Григорьевский, 3 – Первомайский, 4 – Ярославский, 5 – Чихезский, 6 – Вознесенский, 7 – Пограничный, 8 – сопки Москаленкова, 9 – сопки Колхозной. Месторождения: 1 – Первомайское, 2 – Пограничное, 3 – Вознесенское, 4 – Лагерное, 5 – Южный участок Ярославского месторождения, 6 – Чапаевское. На врезке: 1 – мезозойско-кайнозойские впадины; 2 – зоны скрытых глубинных разломов; 3 – зоны скрытых глубинных разломов, предполагаемые.

рождения. Параллельно с этим по разломам в S_2 - D_1 происходило внедрение интрузий монцониитоидного комплекса, что подтверждает длительную открытость протяжённых проницаемых каналов, вскрывавших мантийные флюидно-магматические очаги.

Геохимическое своеобразие редкометалльно-флюоритовых руд состоит в сочетании преобладающей в них ассоциации литофильных элементов: F, Be, Li, Rb, Cs, Sn, W, Ga, Tl, которая определяет геохимическую общность этих руд с Li-F гранитами, с положительной величиной ε_{Nd} во флюорите (Куприянова и др., 2004). Это свидетельствует о присутствии мантийного вещества (рис. 19).

В заключение подчеркнём некоторые особенности локализации крупных бериллиевых месторождений и предпосылки развития крупномасштабного рудообразования:

– Крупные месторождения в структурно-тектоническом плане, как правило, приурочены к узлам пересечения региональных глубинных разломов, благодаря чему возникают длительно существующие

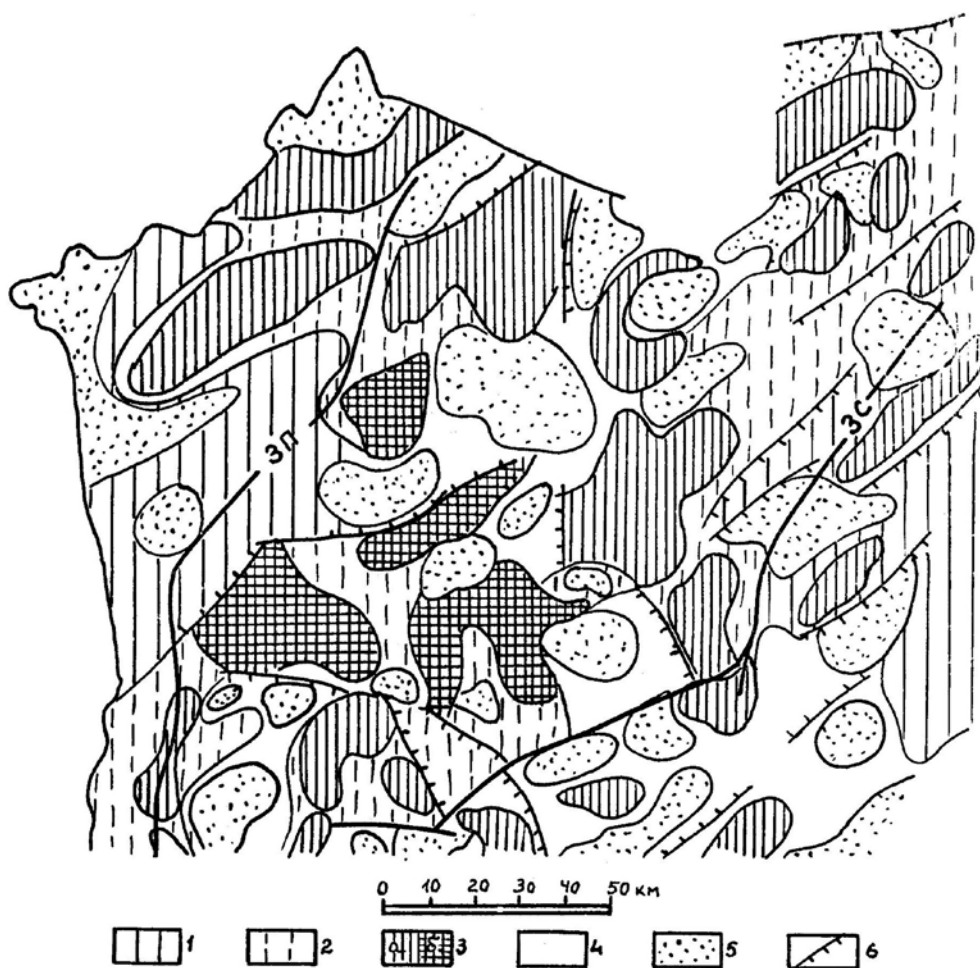


Рис. 17. Схема гравитационного поля юга Ханкайского массива (Р.Г. Кулинич, 1967).

1 – повышенные аномалии, 2 – высокие аномалии, 3а – гравитационные максимумы, 3б – структуры вознесенского типа, 4 – пониженные аномалии, 5 – гравитационные минимумы, 6 – гравитационные ступени. ЗП – Западно-Приморский шов, ЗС – Западно-Сихотэалинский шов.

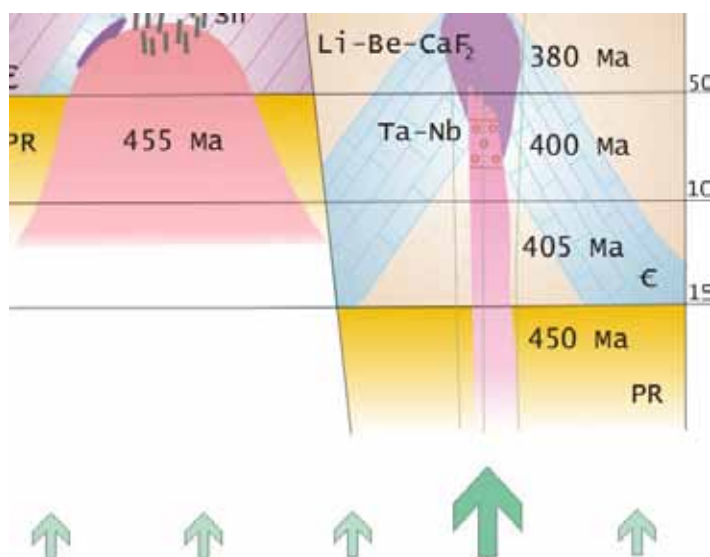


Рис. 18. Схема формирования редкометально-флюоритового Вознесенского месторождения (справа) и оловорудного Ярославского (слева).

вертикально протяжённые каналы, по которым поднимается гранитная магма и просачиваются рудоносные флюиды.

– Несмотря на то, что бериллий относится к типичным коровым элементам, в формировании его месторождений важную роль играют проникаемые зоны, достигающие корнями верхнемантийных флю-

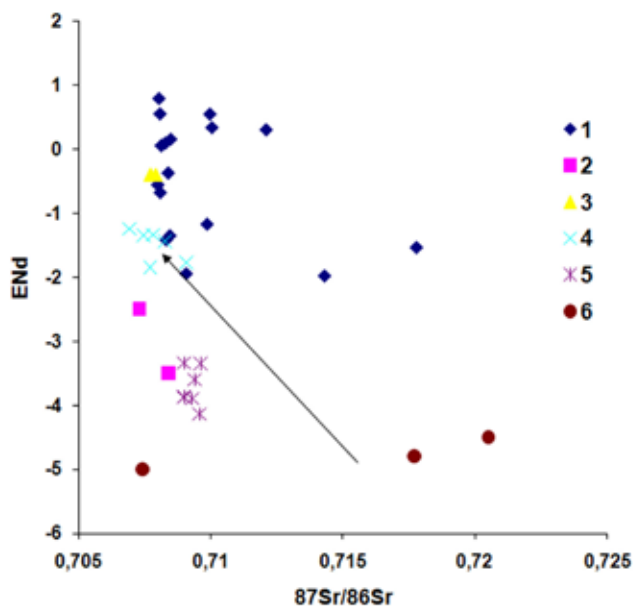


Рис. 19. Сравнение изотопных соотношений флюорита из апокарбонатных редкометалльно-флюоритовых руд с изотопными характеристиками протолитионитовых и биотитовых гранитов и габбро-монцитонитов.

Обозначение флюорита: 1 – из Вознесенского и Пограничного месторождений, связанных с протолитионитовыми гранитами; 4 и 5 – из месторождений, связанных с биотитовыми гранитами: 4 – Березянского проявления (положительная гравитационная аномалия); 5 – Южного участка Ярославского месторождения (отрицательная гравитационная аномалия). Обозначения пород: 2 – протолитионитовые граниты; 6 – биотитовые граниты; 3 – габбро-монцитониты. Стрелками показан тренд изменения изотопных соотношений от гранитов к рудам.

идных очагов, которые стимулируют развитие рудопродуктивного гранитоидного магматизма и мобилизацию бериллия в земной коре.

– Очевидно, при дальнейшем развитии теоретических основ прогнозирования будут разрабатываться палеодинамические реконструкции, которые позволят глубже понять характер мантийных процессов и ретроспективно устанавливать активные флюидоносные участки мантии.

– Для локализации бериллиевого оруденения необходима развитая сеть оперяющих разломы трещинных зон, игравших роль рудоподводящих и рудораспределяющих каналов, а также наличие пачек известняков или пород повышенной основности, являющихся геохимическими барьерами, которые в сочетании с трещинными структурами создают эффективные структурно-литологические ловушки для рудоотложения.

– Помимо общих закономерностей локализации оруденения, каждый крупный промышленный объект отличается геологическим и геохимическим своеобразием, что следует учитывать при прогнозных работах на этот элемент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксаментова Н.В., Найденов И.В. Формации и геодинамика палеопротерозойского Осницко-Микашевичского вулканоплутонического пояса. Режим доступа: <http://elibrary.ru>. Литосфера/Lithosphere. 1997. № 7. С. 59-72.
- Алтухов Е.Н., Алтухов Е.Е., Вашурин А.И., Усова Т.Ю. Основы редкометальной металлогении. М.: Изд-во ИМГРЭ, 2005. 170 с.
- Булгатов А.Н., Гордиенко И.В., Зайцев П.Ф., Турунхаев В.И. Геодинамическая карта Байкальского региона и сопредельных территорий. М-б 1 : 2 000 000. Улан-Удэ: ГИН СО РАН, 2003.
- Гинзбург А.И., Заболотная Н.П., Куприянова И.И. и др. Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1975. 248 с.
- Гинзбург А.И. Основные черты геохимии бериллия / Закономерности формирования гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1977. С. 5-23.
- Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И., Кулиш Е.А. и др. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Металлические полезные ископаемые / Под ред. Н.П. Щербак, А.Б. Боброва. Киев-Львов: Изд-во «Центр Европы», 2005. Т. 1. 785 с.
- Гурьянов В.А. Геология и металлогения Уланского района (Алдано-Становой щит). Владивосток: Дальнаука, 2007. 227 с.
- Закономерности формирования гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга и др. М.: Недра, 1977. 230 с.
- Куприянова И.И. О генезисе Малышевского бериллий-изумрудного месторождения (Средний Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 4. С. 304-320.

15. Куприянова И.И., Беяцкий Б.В., Шпанов Е.П., Кукушкина О.А. и др. Роль типоморфизма минералов в интерпретации изотопных данных (на примере флюорита Вознесенского рудного района) // Петрология. 2004. Т. 12. № 5. С. 530-546.
16. Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Месторождения бериллия России. М.: Изд-во ВИМС, 2011.
17. Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Ануфриева С.И. Бериллиевые руды России: минерально-сырьевая база, технологические и экологические проблемы. Сер. Геол.-эконом. № 18. М.: Изд-во ВИМС, 2005. 68 с.
18. Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Гальченко В.И. Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье, Россия) / Под ред. В.И. Коваленко, И.Г. Печёнкина. М.: Изд-во ВИМС, 2009. 309 с.
19. Куприянова И.И., Кукушкина О.А., Рязанцева М.Д., Беяцкий Б.В. и др. Предпосылки и факторы формирования уникально крупных месторождений Вознесенского рудного района (Ханкайский кристаллический массив, Приморье) // Отечественная геология. 2005. № 1. С. 23-32.
20. Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы – геология, возраст, источники, металлогения. Санкт-Петербург, 2011.
21. Минералогия гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1976. 199 с.
22. Парфёнов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., Бадарч Г. и др. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. № 6. С. 7-41.
23. Редкие металлы на мировом рынке. Металлы, имеющие собственные месторождения. М.: Изд-во ИМ-ГРЭ. 2008 / Отв. ред. Т.Ю. Усова. 195 с.
24. Рязанцев А.А. Структурный, магматический и литологический контроль оруденения в Вознесенском рудном районе Приморья. Автореф. дисс. канд. геол.-минер. наук. Владивосток, 1973. 30 с.
25. Соболева Г.И., Тугаринов И.А., Голицына Н.С., Ходаковский И.Л. Исследование поведения бериллия во фторсодержащих гидротермальных растворах при температуре 150-250 °С // Геохимия. 1984. № 6. С. 812-822.
26. Стунжас А.А., Говоров И.Н. Комплексные фтор-карбонатные соединения бериллия и их роль при миграции бериллия в природных водах // Геохимия. 1981. № 4. С. 517-524.
27. Barton M., Young S. Non-pegmatitic deposits of beryllium: mineralogy, geology, phase equilibria and origin // Beryllium: mineralogy, petrology and geochemistry // Rev. in Mineralogy and Geochemistry. Edit. Edward S. Grew. Washington: Mineral. Soc. Amer. 2002. V. 50. P. 591-691.
28. Franz G., Morteau G. Be-Minerals: synthesis, stability, and occurrence in metamorphic rocks. Beryllium: mineralogy, petrology and geochemistry // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Edit. Edward S. Grew. Washington: Mineral. Soc. Amer. 2002. V. 50. P. 551-590.

ЦИРКОН ИЗ ПЕГМАТИТОВ КЕЙВСКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ: МОРФОЛОГИЯ, АНАТОМИЯ, СОСТАВ И U-Pb ИЗОТОПНЫЙ ВОЗРАСТ

Лялина Л.М., Зозуля Д.Р., Баянова Т.Б., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э.
Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, lialina@geoksc.apatity.ru

ZIRCON FROM PEGMATITES OF THE KEIVY ALKALINE GRANITES: MORPHOLOGY, ANATOMY, COMPOSITION AND U-Pb ISOTOPE AGE

Lyalina L.M., Zozulya D.R., Bayanova T.B., Selivanova E.A., Savchenko E.E.
Geological Institute KSC RAS, Apatity, lialina@geoksc.apatity.ru

Precise mineralogical, geochemical and isotope analyses of zircon from the interior pegmatites related to the alkaline granite-syenite complex of the Kola Peninsula have been carried out. Zircon is a main constituent of the rare-element mineralization in pegmatites and provides the valuable genetic information. There are four genetic types of zircon according to a set of morphological, structural and physical properties of the mineral. The relationship between the genetic types allows assigning the mineral to different chronological stages to follow: the pegmatite, pneumatolytic-pegmatite and hydrothermal ones. From the ZrO_2/HfO_2 ratio the zircon composition is changed from earliest genetic types (average 22.15) to latest (average 17.33), that is in the accordance with crystallization sequence of mineral formation. The trace element study of zircon by the local technique revealed that the mineral is selectively concentrates LREE (except La) and inherits the geochemical specific of alkaline granite magma (high Y content, negative Eu anomaly). The positive Ce-anomaly indicates on oxidized conditions of mineral crystallization. The isotope dating of pegmatitic zircon (2656 ± 5 Ma) shows its being temporally close to the granite formation (2654 ± 6 Ma), that confirms the assignment of interior pegmatite to the earliest post-magmatic event of alkali granite complex.

Отличительной особенностью Кольской части Балтийского щита является широкое развитие интрузивных комплексов формации щелочных гранитов – сиенитов. Среди пород формации существенно преобладают эгирин-арфведсонитовые граниты, слагающие ряд крупных массивов: Понойский, Западно-Кейвский, Белые тундры – с общей площадью выходов $\sim 2500 \text{ км}^2$. С интрузивными комплексами щелочных гранитов – сиенитов связаны многочисленные редкометалльные Zr-Nb-Y-REE месторождения и рудопроявления, среди которых наиболее значимы: 1) минерализованные граниты и нефелиновые сиениты; 2) внутригранитные пегматиты, 3) силекситы эндо- и экзоконтактов, 3) пегматиты экзоконтактов, 5) амазонитовые рандпегматиты [3, 4, 5, 9]. В работе представлены результаты исследований циркона из внутригранитного пегматита массива Белых тундр.

Генетические признаки циркона из пегматитового тела «Цирконовое» массива Белые тундры. Циркон – самый распространённый представитель редкометалльного типа минерализации в пегматитовом теле «Цирконовое», проявляющий сквозной характер развития во всех разновидностях пегматита. При общем повышенном содержании минерал становится пороодообразующим в отдельных зонах пегматита, где его содержание достигает 30 %. Характер выделения циркона (морфология, крупность, физические свойства) весьма разнообразен. При макроскопических наблюдениях циркон был условно разделен на «шоколадный», «кремовый», «жёлтый» и «розовый». Такое деление впоследствии подтвердилось и микроскопическими исследованиями.

1. Морфология кристаллов. Три указанных типа циркона установлены в виде хорошо образованных кристаллов призматического ($\{110\} + \{111\} \pm \text{узкие } \{100\}$) и дипирамидального ($\{111\} \pm \{110\} \pm \{100\}$) габитусов. Смена габитусных форм свидетельствует о колебаниях температурных условий и показателя кислотности-щелочности при кристаллизации пегматита [11, 12, 14, 15 и др.]. Установлены также сростки двух и более индивидов (случайные и параллельные), обломки кристаллов и ксеноморфные выделения. «Розовый» циркон выявлен только в виде сростаний с «жёлтым» и мелких (порядка 1 мм) ксеноморфных выделений. Размер дипирамидальных кристаллов «шоколадного» и «кремового» циркона достигает 15 мм по ребру, призматических – до 10-12 мм по удлинению. Кристаллы «жёлтого» циркона относятся к классу мелких, не превышая 1 мм.

2. По характеру рельефа граней «шоколадный», «кремовый» и «жёлтый» циркон различаются существенно. Грани призматических кристаллов «шоколадного» циркона обладают неровностями в виде ямок и бороздок; у дипирамидальных обычна грубая параллельная штриховка, представляющая индукционные поверхности совместного роста циркона с другими минералами. Кристаллы «кремового» типа характеризуются тонкими неровностями рельефа. В препаратах выявляются признаки совместного (эвтектического) роста краевых зон циркона с кварцем (рис. 1). Редко, в случаях обрастания «шоколадного» циркона «кремовым», наблюдается тонкая параллельная штриховка, являющаяся наследием грубой индукционной от «шоколадного». Кристаллы «жёлтого» циркона ярко выделяются гладкими поверхностями граней с сильным алмазным блеском.

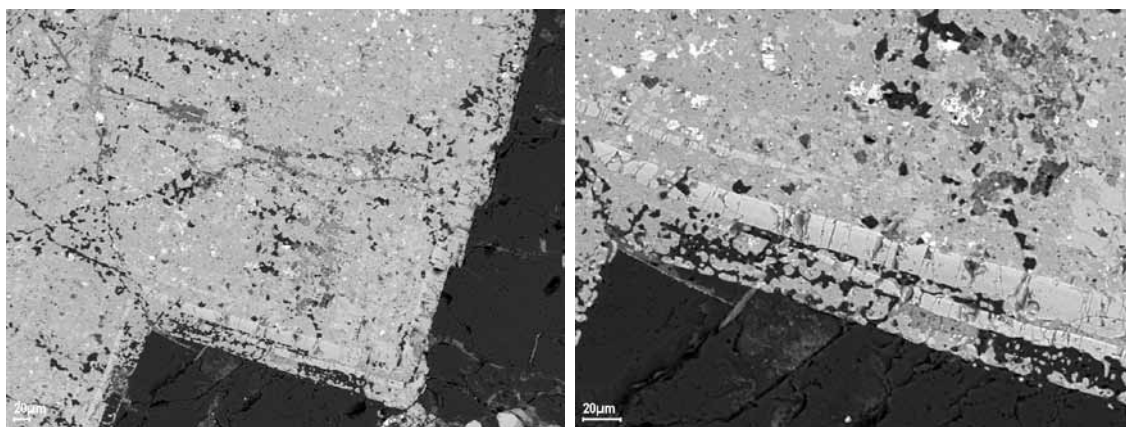


Рис. 1. Совместный (эвтектический) рост краевых зон «кремового» циркона и кварца. Глобулярная морфология сростков (б). РЭМ, BSE-изображение.

3. Внутреннее строение (анатомия) индивидов циркона выделенных типов различно: «шоколадный» циркон проявляет фазовую (включения) и внутрифазовую неоднородность, «кремовый» – фазовую, а «жёлтый» и «розовый» – внутрифазовую (зональность и секториальность) неоднородность.

3.1. Внутрифазовая неоднородность - зональность и секториальность. «Шоколадный» циркон проявляет грубую зональность с мощностью отдельных зон до 300 мкм (рис. 2). Они имеют чёткие границы, идиоморфные очертания, повторяющие внешнюю огранку кристаллов. Зоны различаются интенсивностью окраски циркона и характером трещиноватости: тёмные «шоколадные» зоны чередуются с более светлыми (вплоть до бесцветных), при этом последние обладают высокой степенью трещиноватости (рис. 2а). Подобную трещиноватость в цирконе связывают с разной степенью метамиктности отдельных доменов кристаллов [16] либо с тепловым ударом – резким изменением температур, что изредка реализуется в природе [8]. Около трещин и включений других фаз может наблюдаться смещение зон (рис. 2б). При исследованиях катодолюминесценции циркона в пределах отдельных зон выявляется зональность более высокого порядка (рис. 2в). Её (первичную, [10]) объясняют существенными ритмичными изменениями условий кристаллизации в процессе роста кристаллов. Другой тип зональности (вторичная или слоистость, [10]) – это обрастания «шоколадного» циркона внешними, часто идиоморфными, каймами «кремового» (рис. 2а). В этих кристаллах центральная часть, сложенная «шоколадным» цирконом, обрастает одной зоной «кремового» сильно варьирующей мощности¹.

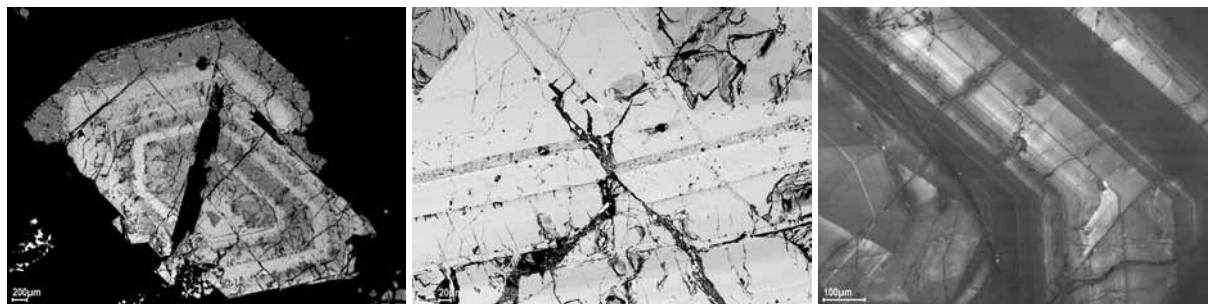


Рис. 2. Внутрифазовая неоднородность (зональность) «шоколадного» циркона. РЭМ, а, б – BSE-изображения, в – CL-изображение. (а) Первичная зональность представлена чередованием идиоморфных зон тёмно-шоколадного (светлые в BSE, слабо трещиноватые) и светло-шоколадного (более тёмные в BSE, с грубой поперечной трещиноватостью) циркона. В центре кристалла – крупный росток кварца. Вторичная зональность (обрастание «шоколадного» циркона «кремовым») представлена внешней зоной в верхней части кристалла («кремовый» циркон – самый тёмный в BSE, насыщенный включениями). (б) Смещение зон (нарушение рисунка зональности) вблизи трещины. (в) Первичная зональность более высокого порядка.

Для «жёлтого» циркона характерен иной тип зональности и хорошо выраженная секториальность (рис. 3). Зональность тонкоритмичная (мощность зон до 20 мкм), границы зон чёткие, прямолинейные. Их контуры позволяют проследить смену габитуса кристалла в процессе роста (рис. 3а). Зональность кристаллов «жёлтого» циркона также связана с ритмичными колебаниями физико-химических параметров кристаллизации, что характерно для многих эндогенных месторождений, особенно гидротермальных [8]. Рисунок секториальности позволяет сделать следующие выводы. Неровный, ступенчатый характер границ секторов (рис. 3а, б) свидетельствует об изменении скоростей роста граней. Пирамиды нарастания граней призмы имеют расширяющуюся к поверхности форму, следовательно, их рост замедлялся, что привело к изменению облика кристаллов от короткопризматических до призматических (рис. 3а). Выявлены кристаллы с асимметричным строением: в них зародыши смещены от геометрического центра индивида (рис. 3б). Это свидетельствует о неравномерном росте в движущемся растворе, при этом зародыши смещаются по направлению движения питающего раствора, а сектор нарастания грани дипирамиды, обращённый навстречу питающему раствору (верхний на рис. 3б), более вытянутый и характеризуется большими скоростями роста, чем противоположный (нижний на рис. 3б). Пирамиды нарастания граней разных простых форм проявляют различную устойчивость к процессам растворения и переотложения вещества циркона (рис. 3в). Во всех случаях пирамиды роста граней призмы оказывались менее устойчивыми к процессам изменения, чем пирамида роста граней дипирамиды. Чаще всего эти изменения имеют сильно выраженный асимметричный характер, что также свидетельствует об анизотропии среды кристаллизации циркона – направленности растворов, растворяющих и отлагающих вещество.

¹ Срастания разных типов циркона будут описаны ниже – здесь и далее *прим. авт.*

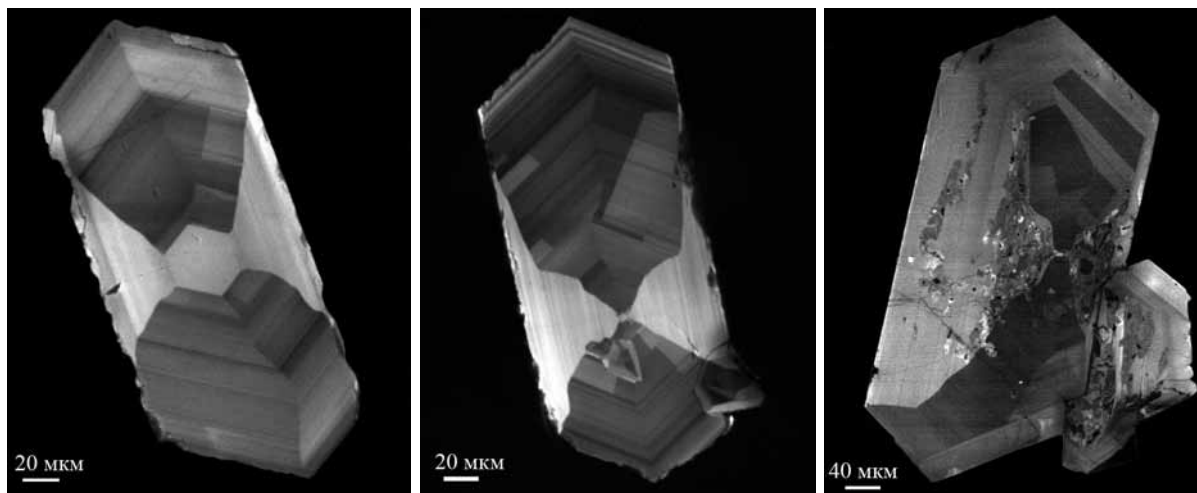


Рис. 3. Внутрифазовая неоднородность «жёлтого» типа циркона. РЭМ, CL-изображения.

В «розовом» цирконе выявлено ритмично-зональное строение: зоны имеют чёткие границы и варьирующие мощности (от первых мкм до 30-40 мкм), их форма повторяет огранку кристаллов.

3.2. Характер фазовой неоднородности (состав и количество включений) также различен для разных типов циркона.

В «шоколадном» цирконе установлены единичные крупные (100-200, редко до 700 мкм) включения кварца¹ неправильной формы. Они, как правило, приурочены к границам нарастания «кремового» циркона на «шоколадный». Часто эти вроски кварца являются выполнением грубых трещин (рис. 2 а).

«Кремовый» циркон наиболее богат в отношении фазовой неоднородности: его срезы имеют сильно неоднородное, «губчатое» или «пористое» строение (рис. 4). Данный тип циркона содержит многочисленные мелкие (первые мкм) твёрдофазные (минеральные) включения, среди которых диагностированы: кварц, галенит, фергусонит, гр. апатита, торит, биотит, торианит, ксенотим, монацит. Включения имеют неправильную форму и равномерно распределены в пределах индивидов или кайм обрастания «кремового» циркона. Реже наблюдается выполнение трещин («залечивание») кварцем или кучное, значительное по площади скопление включений торита, торианита, фергусонита или галенита (рис. 4б). Не исключена насыщенность «кремового» циркона и газовой-жидкими включениями, от которых на полированных срезах кристаллов присутствуют многочисленные дефекты. Подобное строение циркона позволяет предполагать его быстрый рост во флюидонасыщенных условиях, в ходе которого циркон, как губка, «впитывал» другие фазы [16]. О том, что быстрый рост кристаллов сопровождается захватом большого количества включений среды кристаллизации, свидетельствуют и экспериментальные данные [8].

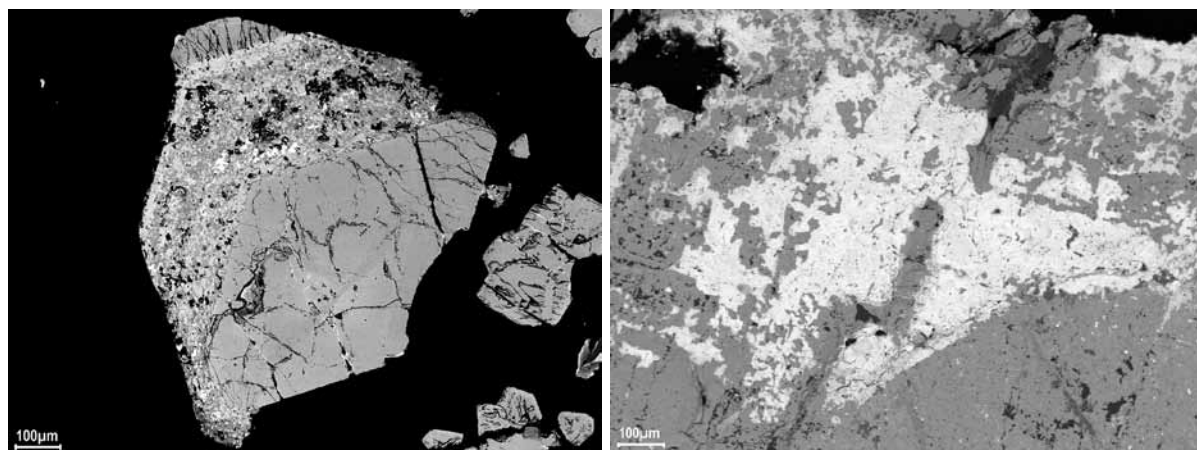


Рис. 4. Высокая степень фазовой неоднородности «кремового» циркона. РЭМ, BSE-изображения. а – кайма «кремового» циркона на обломке «шоколадного», б – скопление включений торита (светло-серое).

¹ Диагностика включений проведена по составу, определявшемуся с помощью энергодисперсионного анализатора RONTec к растровому электронному микроскопу LEO 1450.

4. Срастания разных типов циркона. Исследование срастаний циркона различных типов представляется одним из наиболее информативных признаков, позволяющим реконструировать историю кристаллизации минерала. В пегматитовом теле «Цирконовое» Белых тундр выявлены срастания следующих типов циркона: «шоколадный»+«кремовый», «жёлтый»+«розовый», «розовый»+«кремовый», «жёлтый»+«розовый»+«кремовый».

Наиболее часто встречаются срастания «шоколадного» и «кремового» цирконов. Характер срастаний однотипен – внешние каймы «кремового» циркона на кристаллах, реликтах и обломках кристаллов «шоколадного». Различия заключаются в мощностях и степени идиоморфности внешней «кремовой» каймы (рис. 5). Примечательно, что каймы часто имеют незамкнутые контуры (рис. 2а), что может служить ещё одним признаком направленного поступления вещества. Реже встречаются случаи «сшивания» обломков «шоколадного» циркона линейными зонами «кремового» (рис. 5в). Отмечено наличие узких зон внутри «шоколадного» циркона, сложенных веществом, схожим по фазовой неоднородности с «кремовым» типом циркона (рис. 2б; 5в).

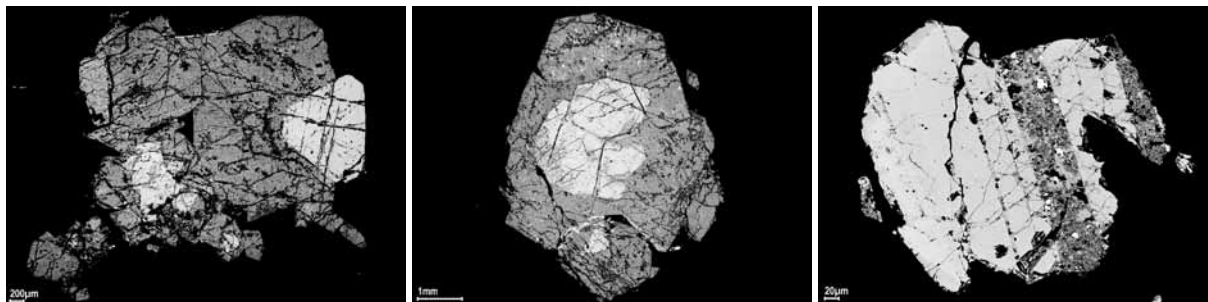


Рис. 5. Характер срастаний «шоколадного» и «кремового» циркона. РЭМ, BSE-изображения. На всех снимках «шоколадный» циркон – светло-серый, «кремовый» – тёмно-серый, сильно неоднородный. а – ксеноморфная кайма «кремового» циркона, обрастающая реликт неправильной формы (слева) и дипирамидальный кристалл (справа) «шоколадного» циркона. б – сrostок дипирамидальных кристаллов «шоколадного» в кайме «кремового». в – линейные зоны «кремового» циркона, «сшивающие» обломки «шоколадного». На рис. 5 в видно проникновение «кремового» циркона в узкие трещины «шоколадного».

Характер срастания «жёлтого» циркона с «кремовым» и «розовым» различен. В одних случаях наблюдается последовательное нарастание зон разных типов циркона (вторичная зональность или слоистость) (рис. 6а), в других – признаки растворения «жёлтого» циркона и регенерации его индивидов «кремовым» (рис. 3в). Самые «сложные» – срастания 3 типов циркона: «жёлтого» + «розового» + «кремового» (рис. 6б, в). Во всех выявленных случаях последовательность зон следующая: «жёлтый» циркон в центральных частях индивидов отделяется зоной «кремового» от «розового» циркона. Самая внешняя кайма сложена опять «кремовым» типом, который может образовывать ритмичное чередование с «розовым» (рис. 6в).

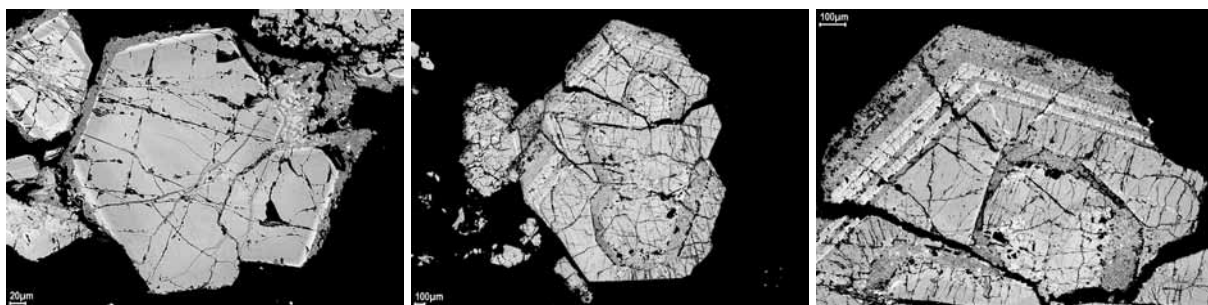


Рис. 6. Характер срастаний «жёлтого» циркона с «кремовым» и «розовым». РЭМ, BSE-изображения. Зоны разных типов циркона: ж – жёлтый, к – кремовый, р – розовый.

Таким образом, имеющиеся наблюдения указывают на одноактное зарождение циркона «шоколадного», «жёлтого» и «розового» типов, в то время как «кремовый» циркон появлялся многократно в истории кристаллизации пегматитового тела «Цирконовое».

5. Рентгеноструктурные исследования циркона показали, что большая часть индивидов кристаллические с небольшими вариациями степени кристалличности в пределах одного типа. Если сравнивать между собой типы циркона, то наиболее нарушенная структура характерна для индивидов «шоколадного» циркона, а наиболее кристаллическая – для «жёлтого». Снижение кристалличности сопровождается увеличением обоих параметров элементарной ячейки, причём c в большей степени: a до 6,653 Å, c до 6,084 Å. Полностью рентгеноаморфное вещество встречается лишь среди индивидов «шоколадного» типа. Релаксация структуры рентгеноаморфного циркона при нагревании (900 °C, 1 ч.) оставляет параметр c повышенным (6.027 Å) по отношению к минимальному значению (5.979 Å) у «жёлтого» циркона.

Выше описана зональность «шоколадного» циркона, связанная с присутствием зон тёмно-шоколадного цвета и зон с трещиноватостью от светло-коричневых до бесцветных. Анализ вещества этих зон показал, что тёмноокрашенный циркон полностью метамиктный, а светлый сохраняет кристаллическое строение. Это свидетельствует в пользу образования трещиноватости за счёт увеличения объёма метамиктных зон циркона, приводящего к раскалыванию более хрупких кристаллических участков.

Геохимия и U-Pb изотопный возраст циркона. Циркон разных типов¹ имеет близкие значения видообразующих элементов при постоянной примеси Y (0.33-1.24 мас.% Y_2O_3), что обусловлено высоким содержанием этого компонента в среде кристаллизации, и практически полном отсутствии Fe, Mn, Ca. Различие проявляется в содержании гафния. Многочисленными исследованиями (обзоры в [16, 13]) показано, что в ходе магматической дифференциации и развития постмагматических процессов происходит накопление Hf в цирконе. На диаграмме ZrO_2 - HfO_2 фигуративные точки группируются по типам циркона, выявляя тренд изменения составов от «шоколадного» (наиболее высокотемпературный) до «розового» (поздний, низкотемпературный) (рис. 7). Содержания примесных элементов² в «жёлтом» цирконе из пегматитового тела «Цирконовое» меняются в интервалах (г/т): U (10-40), Th (9-32), Pb (80-120), Ti (5-45), Sr (2.3-3.9), Y (3000-8200), Nb (250-3400), REE (2700-5980), Ba (1.2-7.3). Относительно высокие значения для REE, Y и Nb могут быть объяснены изначальным обогащением этими элементами пегматитового раствора-расплава.

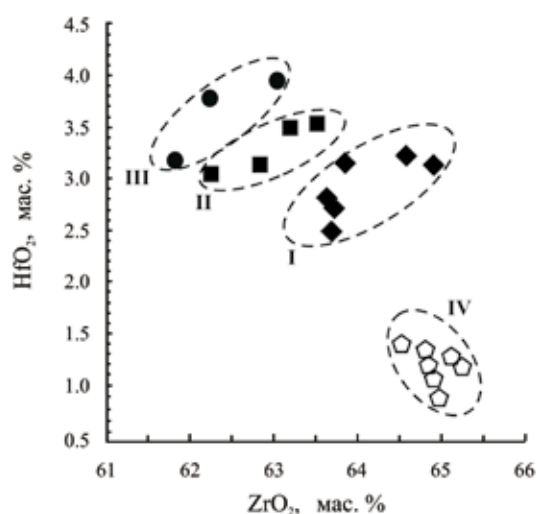


Рис. 7. Диаграмма ZrO_2 - HfO_2 для циркона из пегматитового тела «Цирконовое», Белые тундры, Кольский п-ов. Группы: I – «шоколадный», II – «жёлтый», III – «розовый» типы циркона. Группа IV магматического циркона из массивов Белые тундры и Западнокейвского показана по [2].

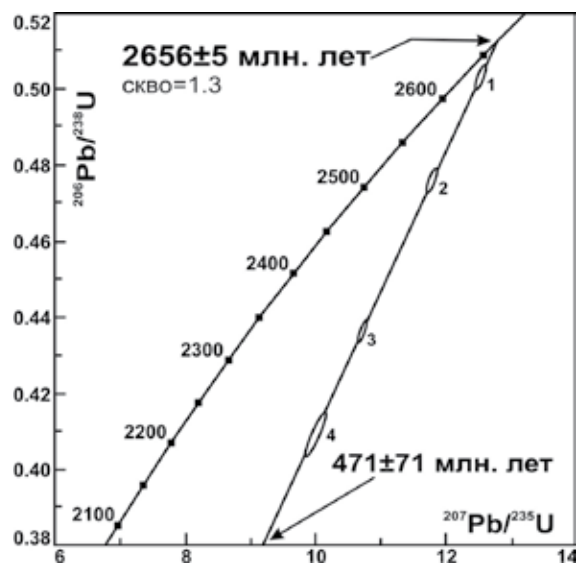


Рис. 8. U-Pb диаграмма с конкордией для циркона из пегматитового тела «Цирконовое», массив щелочных гранитов Белых тундр, Кольский п-ов.

Распределение REE в пегматитовом цирконе характеризуется: 100-1000-кратным увеличением по отношению к хондриту для LREE (за исключением La); 1000-10000-кратным увеличением для HREE;

¹ Микрозондовый анализатор Cameca MS-46, ГИ КНЦ РАН. «Кремевый» тип циркона не анализировался из-за крайне высокой степени фазовой неоднородности.

² Ионно-микрозондовый анализатор Cameca IMS-4f (Ярославский филиал ФТИ АН).

Ce/Ce* варьирует в пределах 2.4-12.5 (среднее 6.1); Eu/Eu* варьирует в пределах 0.09-0.18 (среднее 0.15). Таким образом, минерал из пегматитового тела «Цирконовое» отличается достаточно плоским распределением редкоземельных элементов (рис. 8) за счёт крайне высокого содержания LREE (за исключением La), при этом $(\text{Sm}/\text{La})_n$ может достигать значений 100 и выше, что в целом характерно для коровых изверженных пород [16]. В свою очередь, HREE характеризуются слабой степенью фракционирования – $(\text{Lu}/\text{Gd})_n$ имеет с крайними исключениями значения от 4 до 40, что сходно с таковыми для некоторых мантийных пород [16]. Положительная цериевая аномалия указывает на окислительные условия кристаллизации, относительно невысокие значения Ce/Ce* по сравнению с коровыми изверженными породами (обычно ≥ 20), могут быть объяснены высокими значениями Pt в цирконе. Отрицательная Eu аномалия интерпретируется нами процессами фракционирования плагиоклаза, которые происходили в щелочногранитной магме ещё до стадии пегматитообразования.

Два типа циркона («жёлтый» и «шоколадный») были выбраны для U-Pb изотопного датирования, по полной методике в лаборатории геохронологии и геохимии изотопов ГИ КНЦ РАН [1]. Все анализы концентрации урана и свинца, изотопных составов свинца выполнены на масс-спектрометрах Finnigan MAT 262 и МИ 1201-Т. Результаты U-Pb датирования цирконов приведены в табл. 3. U-Pb изохрона, построенная по четырём точкам, имеет верхнее пересечение с конкордией, равное 2656 ± 5 млн. лет (рис. 9). Этот возраст авторы интерпретируют как время формирования пегматита. В пределах ошибки он совпадает с возрастом вмещающих щелочных гранитов Белых тундр [1] и говорит об отсутствии геохронологически устанавливаемого перерыва между магматизмом и формированием внутренних пегматитов. Заслуживает внимания факт относительно более древнего возраста циркона «шоколадного» типа ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст 2557 млн. лет) по сравнению с «жёлтым» (2503-2551 млн. лет), что согласуется с установленной последовательностью формирования цирконов по минералогическим и геохимическим данным.

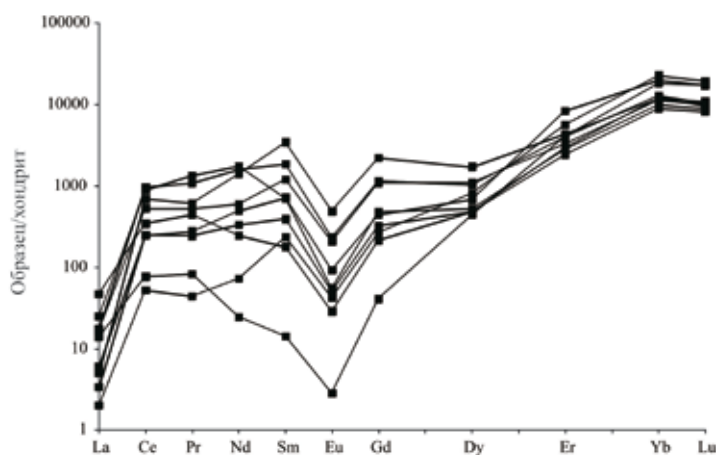


Рис. 9. Распределение редкоземельных элементов в «жёлтом» цирконе из пегматитового тела «Цирконовое», Белые тундры, Кольский п-ов.

Генерации и последовательность образования циркона. Исходя из полученных минералогических данных и придерживаясь представлений Д.П. Григорьева о «генерациях» минералов [6, 7], авторы полагают, что циркон в пегматитовом теле «Цирконовое» представлен четырьмя генерациями: «шоколадная», «кремовая» (несколько поколений), «жёлтая» и «розовая». Объективными аргументами выделения генераций в месторождении являются: 1) существенные различия в свойствах (физические свойства, внутреннее строение, характер неоднородности) циркона; 2) отложение отличных по составу порций минерала вдоль трещин, пересекающих ранее образованные кристаллы (рис. 5 в); 3) признаки растворения и роста других минеральных фаз, свидетельствующие о перерывах отложения вещества (рис. 6).

В совокупности полученные данные позволили расположить типы циркона в хронологическом порядке (рис. 10).

Первым кристаллизовался «шоколадный» циркон. Он не содержит реликтов других типов циркона, но сам часто заключён в каймы «кремового». Его кристаллизация происходила при существенных колебаниях температуры и кислотности-щелочности среды, зафиксированных в смене габитусных форм кристаллов и их зональности. Рост поздних кристаллов дипирамидального габитуса происходил в стеснённых условиях (индукционные поверхности граней). По соотношению $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ «шоколадный» циркон наи-

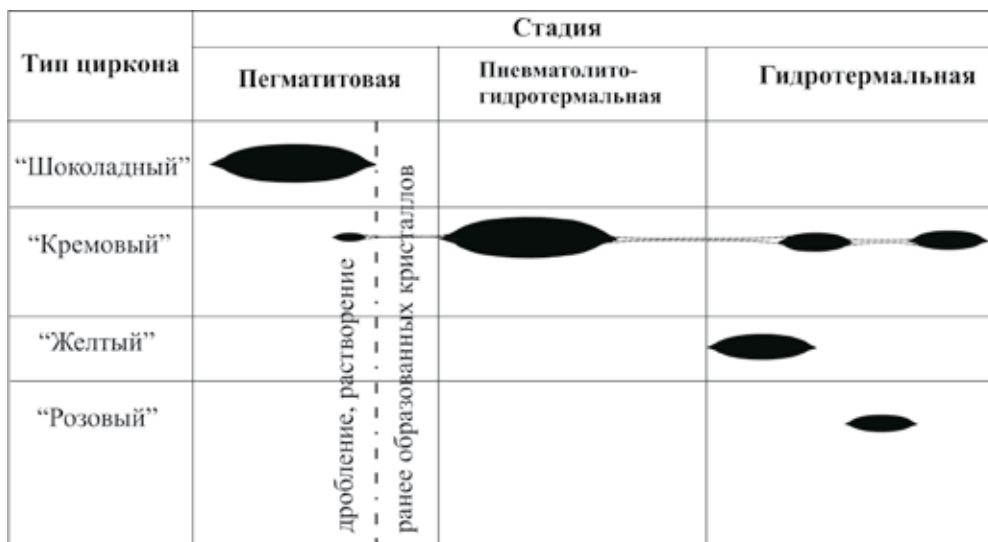


Рис. 10. Схема последовательности образования генераций циркона в пегматитовом теле «Цирконовое», массив щелочных гранитов Белых тундр, Кольский п-ов.

более ранний и высокотемпературный. На заключительной стадии роста «шоколадного» циркона произошло существенное (но, вероятно, кратковременное) изменение условий кристаллизации, зафиксированное образованием согласных с огранкой кристаллов зон «кремового» циркона, для которого предполагается кристаллизация во флюидонасыщенных условиях (рис. 2 б). Вслед за отложением первой генерации циркона тектонические события (внутриминеральные процессы в пегматитовом теле) привели к дроблению и частичному растворению циркона. Следующее поколение представлено основной массой «кремового» циркона, кристаллизовавшегося на готовых зародышах (обломки, реликты и кристаллы «шоколадного») и частично за счёт самопроизвольного появления собственных зародышей «кремового». Анатомия «кремового» циркона указывает на его образование во флюидонасыщенных условиях (богатая фазовая неоднородность и «губчатое» строение) при направленном поступлении вещества (асимметрия кайм обрастания). Можно предполагать, что «шоколадный» и основная масса «кремового» циркона кристаллизовались на собственно пегматитовой и пневматолито-гидротермальной стадиях образования внутригранитного пегматитового тела.

Отложение следующей порции минерала (генерация «жёлтого» циркона), вероятно, оторвано во времени и пространстве от «шоколадного» и основной массы «кремового». Авторами не выявлены обрастания «шоколадного» и «кремового» типов «жёлтым». На диаграмме ZrO_2/HfO_2 «жёлтый» циркон (группа II на рис. 7) проявляет себя как более низкотемпературный и, соответственно, более поздний тип. О том, что температура не повышалась после кристаллизации «шоколадного» циркона, свидетельствует факт сохранения его метамиктности, иначе минерал был бы раскристаллизован. Мелкие кристаллы «жёлтого» циркона в кварцевых агрегатах проявляют внутрифазовую неоднородность, наиболее характерную для гидротермальных месторождений, что позволяет предполагать их образование на гидротермальной стадии. Индивиды «жёлтого» циркона также подверглись деформациям (трещиноватость), растворению и преотложению вещества в виде более поздней популяции «кремового» циркона.

Последним из выделенных генераций кристаллизовался «розовый» тип. Об этом свидетельствуют и характер выделения (внешние зоны на «жёлтом» цирконе (рис. 6 в), и ZrO_2/HfO_2 отношения (рис. 7). Самая же поздняя порция вещества представлена ещё одной популяцией (поколением) «кремового» циркона, обрастующей внешние каймы на индивидах «розового» циркона (рис. 6 в).

Заключение. Исследования минералогии и геохимии циркона из внутригранитных пегматитов щелочногранитной формации Кольского п-ова подтвердили высокую генетическую информативность минерала и его чувствительность к изменениям условий кристаллизации. На основании выявляемых генетических признаков предложена реконструкция генезиса минерала на разных стадиях становления пегматитового тела – пегматитовой, пневматолито-гидротермальной и гидротермальной. Впервые выполнены определения редкоземельных и других примесных элементов современными высоколокальными методами. Они показали, что в ходе кристаллизации циркона в пегматите от ранних к более поздним генерациям в минерале последовательно уменьшается ZrO_2/HfO_2 отношение, при этом пегматитовый циркон избира-

тельно накапливает LREE и наследует геохимическую специфику щелочногранитной магмы (например, отрицательная Eu аномалия, свидетельствующая о фракционировании плагиоклаза в ходе магматической стадии). Положительная цериевая аномалия указывает на окислительные условия кристаллизации пегматита. Изотопно-геохимическое датирование циркона устанавливает близость возрастов пегматита и вмещающих гранитов, что подтверждает отнесение внутригранитных пегматитов к наиболее ранним постмагматическим телам щелочногранитной формации.

Работа выполнена в рамках проекта № 66 Международного сотрудничества между Российской АН и Болгарской АН «Редкометальная минерализация в гранитах S- и A-типов на примере перглинозёмистых гранитов Болгарии и щелочных гранитов Кольского п-ва, Россия. Изменение минералов редких элементов в корях выветривания гранитов юго-западной Болгарии», при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-05-00570.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.
2. Бельков И.В., Колесников Н.Н. О соотношении циркония и гафния в гранитах Кольского полуострова. Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, 1967. С. 115-118.
3. Бельков И.В., Батиева И.Д., Виноградова Г.В., Виноградов А.Н. Минерализация и флюидный режим контактных зон интрузий щелочных гранитов. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1988. 110 с.
4. Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. Л.: Наука, 1986. 168 с.
5. Волошин А.В., Лялина Л.М., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А. Внутригранитные редкометальные пегматиты щелочногранитовой формации Кольского полуострова. Кварц-цирконовые псевдоморфозы // ЗРМО. 2005. № 4. С. 98-107.
6. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1961. 284 с.
7. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. Индивиды. М.: Наука, 1975. 340 с.
8. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: «Невский курьер», 1997. 228 с.
9. Лялина Л.М., Зозуля Д.Р., Савченко Е.Э. Полистадийность кристаллизации циркона в редкоземельно-циркониевом месторождении Сахарйок, Кольский полуостров // Докл. АН. 2010. Т. 430. № 3. С. 371-376.
10. Минералы. Справочник. Т. III. Вып. 1. М.: Наука, 1972. 883 с.
11. Носырев И.В. и др. Генерационный анализ акцессорного циркона. М.: Наука, 1989. 204 с.
12. Проценко Е.Г. Отношение Zr/Hf и типоморфизм кристаллов циркона в щелочных гранитных пегматитах и альбититах // Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М.: Наука, 1964. С. 49-55.
13. Скосырева М.В., Солодов Н.А. Геохимия и минерогения циркония и гафния. М.: Изд-во ВИНТИ, 1983. 212 с.
14. Червинская А.Д., Тархов Ю.А. Морфология кристаллов акцессорного циркона и химические особенности материнских горных пород // Акцессорные минералы магматических и метаморфических пород. М.: Наука. 1982. С. 161-176.
15. Pupin J.P. Zircon and granite petrology // Contrib. Miner. Petrol. 1980. V. 73. P. 207-220.
16. Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry // Eds. Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Washington. 2003. 500 p.

О ДВОЙНИКОВАНИИ СТАВРОЛИТА В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ НА ПРИМЕРЕ КЕЙВСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ

Нерадовский Ю.Н.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, nerad@geoksc.apatity.ru

ON TWINNING OF STAUROLITE IN METAMORPHIC ROCKS ON EXAMPLE OF THE KEIVY CRYSTALLINE SCHISTS

Neradovsky Yu.N.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, nerad@geoksc.apatity.ru

Crystals of staurolite from plagioclase-staurolite schists of the «G» unit of the Keivy series have been studied. Using the onthogenic method, twins are displayed to have formed in result of one of the crystals' deformation.

At the initial stage, staurolite crystals grew in schists stretching under impact of the plastic flow of country rocks. The process was accompanied by an occurrence of breaks in nuclei of some crystals and twinning planes. The twin crystal grew along these as the break extended.

Ставролит – распространённый в породах минерал, часто образующий кристаллы и двойники [1, 2]. Он часто встречается в кристаллических сланцах кейвской серии и является одним из главных минералов [3]. Широко известны метакристаллы, двойники и тройники ставролита из кейвских сланцев, экспонирующиеся в музеях и частных коллекциях. Вместе с тем, детальных исследований двойников ставролита не проводилось. В настоящее время существуют разрозненные сведения об их генезисе в метаморфических породах. Автором изучены сростки и двойники ставролита из плагиоклазо-ставролитовых сланцев пачки «Г» кейвской серии, где содержание минерала составляет 15-20 %.

Сростки. Основная часть агрегатов зёрен ставролита в сланцах – сростки. В них кристаллы ориентированы случайным образом (рис. 1). Для сростков характерно образование из разных зародышей и независимое развитие зональности в кристаллах. Вместе с тем, каждый индивид имеет одинаковую схему зональности, что свидетельствует об их одновременном зарождении.

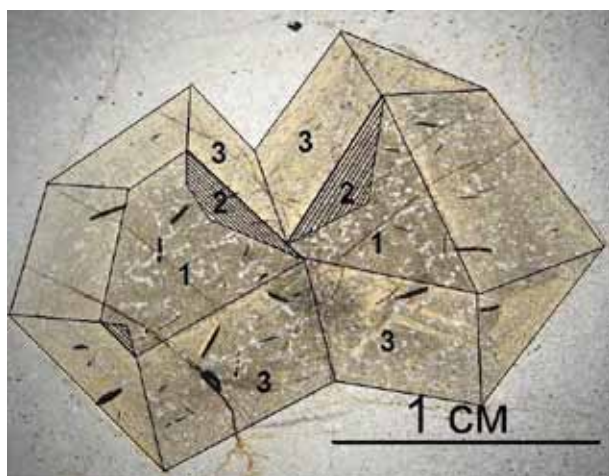


Рис. 1. Структура зональности в сростке кристаллов ставролита: 1 – ядро, 2 – вторая зона (ретуширована), 3 – третья зона. Фото шлифа. Чёрное – включения ильменита.

Двойники. Двойниками являются закономерные сростки двух кристаллов, имеющие согласованные элементы внутреннего строения и общую плоскость срастания. По нашим данным, двойникованию подвержено ~ 20 % кристаллов ставролита. Более часты косые двойники, у которых плоскость двойникования $\{2\bar{3}1\}$, а крестообразные двойники по плоскости $\{031\}$ редки.

Исследования показали, что двойникование ставролита в кристаллических сланцах кейвской свиты имеет ограничения. Во-первых, двойники встречаются только в плагиоклазо-ставролитовых сланцах. Во-вторых, двойникованию подвержены только «плавающие» в субстрате кристаллы. Не наблюдается двойников в кристаллах ставролита, нарастающих на стенки трещин (рис. 2).

Зарождение двойников. Двойники ставролита достоверно устанавливаются по внутреннему

строению кристаллов. Особенностью минерала является зональность, на основании которой выделено три стадии образования кристаллов. В первую стадию появились ядра, во вторую произошла деформация растяжения ядра и образовалась вторая зона, в третью все кристаллы обрастали третьей зоной и приобрели современную огранку.

Предполагается, что на ранней стадии кристаллизации ставролита под влиянием пластичного «течения» сланца произошла деформация растяжения ядра, которое удлинялось вдоль оси *c*. Движущими силами «растяжения» кристаллов в кристаллических сланцах могли быть деформации вмещающей породы, подверженной «течению» [4] и деформации минерала как «участника, воспринимающего внешние напряжения» [5]. Глубинное пластическое «течение» материала при образовании кианитовых сланцев на этапе регионального метаморфизма признаётся исследователями Кейв [3, 6]. В преобладающей массе кристаллов двойники не образовывались, поскольку деформация растяжения ядра происходила без разрыва сплошности. Это могло быть результатом деформации материала ядра по принципу «миграции дислокаций» решётки и трансляционного скольжения [4, 7], сопровождавшегося залечиванием дефектов. Механизм «залечивания» деформированных кристаллов обсуждался в работах Д.П. Григорьева [8] и Н.П. Юшкина [5].

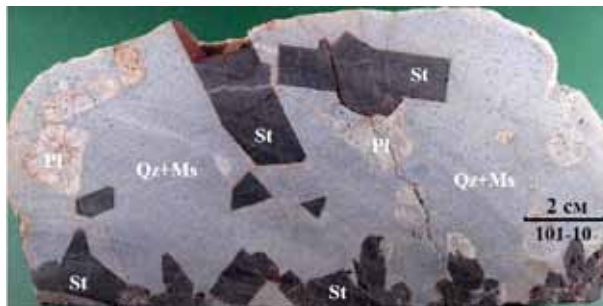


Рис. 2. Кристаллы и двойники ставролита (St), «плавающие» в субстрате (вверху), и кристаллы ставролита, нарастающие на стенку трещины (внизу). (Qz+Ms) – кварц-мусковитовый субстрат, Pl – плагиоклаз. Фото штупа.

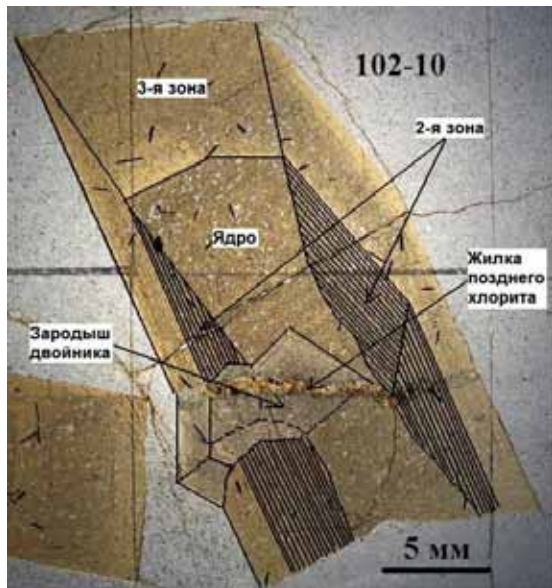


Рис. 3. Начальная фаза зарождения двойника: зародыш двойника наблюдается в клинообразном врезе кристалле ставролита. Элементы внутреннего строения кристаллов: 1 – ядро, 2 – вторая зона, 3 – третья зона. Весь двойник пересекается поздней жилой хлорита. Фрагмент косого двойника. Чёрные включения – ильменит.

двойниках нередко наблюдается несовпадение высоты рёбер и граней кристалла-2 по обе стороны от кристалла-1. Контакт кристалла-двойника и кристалла-хозяина всегда имеет ступенчатую форму вследствие развития индукционных граней (рис. 6).

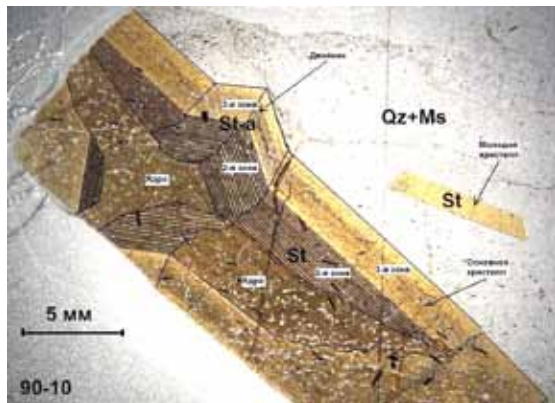


Рис. 4. Промежуточная фаза роста двойника, «сквозное» пересечение двойником первичного кристалла при начале разрыва ядра. Фрагмент крестообразного двойника.



Рис. 5. Заключительная фаза роста косого двойника: в кристалле-1 ядро пересечено кристаллом-2, весь двойник оброс третьей зоной.

Двойники сформировались с окончанием растяжения ядра, т. е. на второй стадии кристаллизации ставролита. Внутреннее строение кристаллов свидетельствует о том, что после завершения стадии пластического «течения» сланцев закончилось удлинение ядер кристаллов и формирование двойников. Впоследствии все кристаллы и двойники обрастали третьей зоной, присутствующей на всех гранях.

Рост кристаллов ставролита во время образования третьей зоны происходил по механизму, рассмотренному А.Г. Жабиным [9] и Ю.К. Воробьёвым [10]. Общепринято представление о росте метакристаллов при помощи окружающих их плёнок питающего раствора [9]. Оно объясняет наблюдающиеся особенности онтогении кристаллов ставролита. Активность роста граней кристалла-2 контролировалась интенсивностью поступления растворов к его граням.

В отличие от «плавающих» в субстрате, кристаллы, выросшие на стенки трещин, всегда одноголовые, их головки направлены в сторону субстрата (рис. 7). Этим кристаллам не свойственно двойникова-

Первые признаки двойникового наблюдаются в разрывах ядра кристаллов ставролита. В некоторых кристаллах встречается клинообразный врез с зародышем двойника (рис. 3), который был изначально ориентирован по $\{231\}$ или $\{031\}$. В дальнейшем его развитие приводило к образованию косого или крестообразного двойника. Интересно, что зарождение кристалла-2 иногда происходило не с двух сторон кристалла-1, а только с одной. Противоположная половина кристалла-2 появлялась позднее, но ориентировка двойника по плоскости двойникового сохранялась. Это говорит о том, что при зарождении первой части кристалла-2 в кристалле-1 уже была заложена «сквозная» плоскость двойникового. Несмотря на различную ориентировку в пространстве, двойниковый шов всегда приурочен к середине сросшихся кристаллов. Таким образом, в двойниках ставролита кристаллы зарождались одновременно, и следует выделять кристалл-1 и кристалл-2.

В зависимости от ориентировки кристалла-2 по $\{231\}$ или $\{031\}$, он разрастался и косо или перпендикулярно пересекал ядро кристалла-хозяина. Установлены все переходные стадии роста двойников от зарождения до полного пересечения (рис. 4, 5). В связи с одновременным появлением головок кристалла-2, в

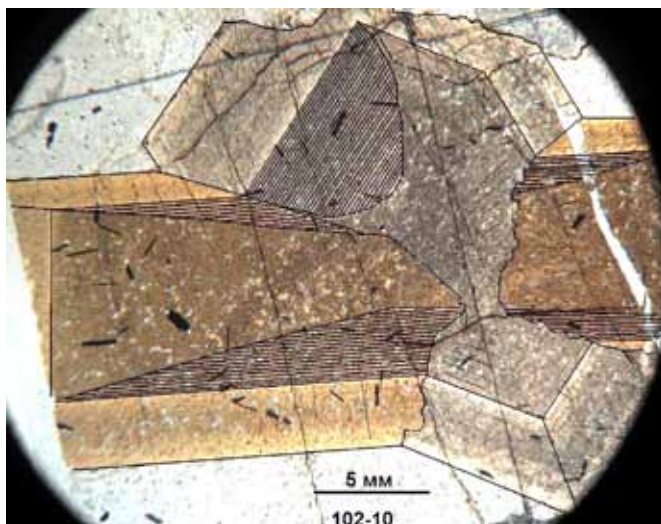


Рис. 6. Ступенчатая форма границы между кристаллами 1 и 2 в двойнике ставролита, свидетельствующая об индукционных границах роста.

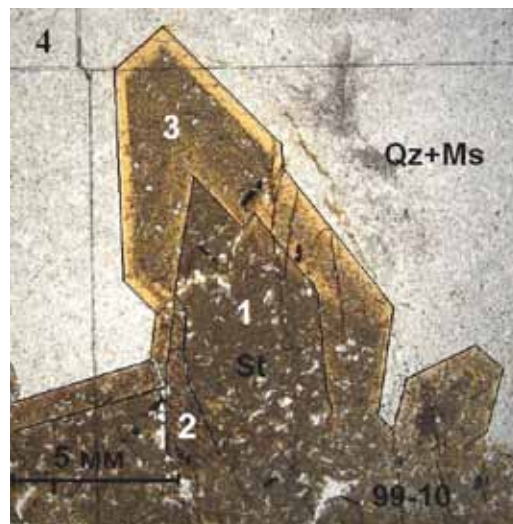


Рис. 7. Фрагмент друзы кристаллов ставролита (St), выросших на стенку трещины. Видны развитые грани роста в сторону субстрата (Qz+Ms).

ние. Преимущество роста имели те кристаллы, ось c которых перпендикулярна плоскости трещины. Судя по зональности, рост этих кристаллов был не менее интенсивным, чем у «плавающих», но они не подвергались деформации растяжения, поэтому не имеют двойников.

Выводы. 1) Двойникование ставролита в кристаллических сланцах происходило механически в результате деформации разрыва одного из кристаллов двойника. Схема двойникования представлена на рис. 8.

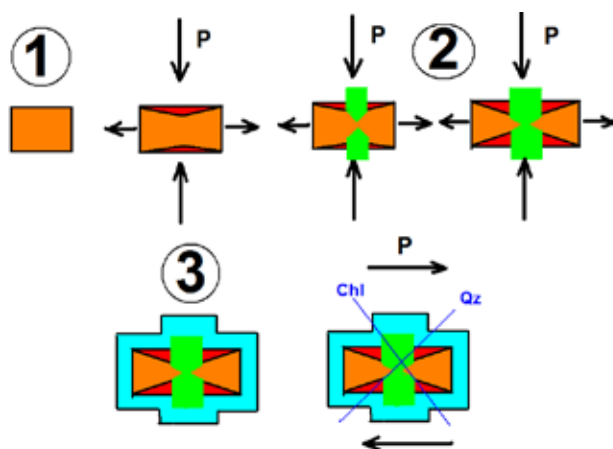


Рис. 8. Схема образования двойников ставролита (пояснения в тексте).

2) В генезисе двойников можно выделить три стадии. На первой в кристаллических сланцах появились ядра кристаллов первичного ставролита. На второй стадии в результате ориентированного давления началась деформация растяжения ядра, в результате чего произошёл разрыв и появилась двойниковая плоскость. В разрыве ядра зародился кристалл-2, который по мере увеличения разрыва пересекал ядро кристалла-1. Вторая стадия формирования двойника завершилась с окончанием пластического «течения». На третьей стадии двойник обрастал одной общей зоной при отсутствии ориентированного давления.

3) После завершения кристаллизации двойника произошли хрупкие деформации, в результате которых кристаллы были нарушены и пересечены жилами кварца и хлорита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука, 1975. 272 с.
2. Минералы. Справочник. Т. III. Вып. 1. М.: Наука, 1972. 882 с.
3. Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. Геологическое строение, кристаллические сланцы и кианитовые руды. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.
4. Флинн Д. Деформации при метаморфизме. Т. 2. Природа метаморфизма. М.: Изд-во иностр. лит., 1975. С. 49-77.
5. Юшкин Н.П. Механические свойства минералов. Л.: Наука, 1971. 283 с.
6. Петров В.П., Глазунков А.Н. Этапность и термодинамический режим метаморфизма Кейвского блока // Строение и метаморфическая эволюция главных структурных зон Балтийского щита. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1986. С. 50-59.

7. Конева Н.А. Классификация, эволюция и самоорганизация дислокационных структур в металлах и сплавах. М.: Физика, 1996.
8. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1961. 284 с.
9. Жабин А.Г. Метакристаллы и критерии относительного идиоморфизма минералов. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М.: Наука, 1966. С. 34-50.
10. Воробьев Ю.К. Процесс роста кристаллов минералов // Современные проблемы минералогии и сопредельных наук. Тез. докл. VIII Съезда ВМО. СПб.: СПГИ (ТУ), 1992. С. 8-10.

О РТУТИ НА БАЛТИЙСКОМ ЩИТЕ

Озерова Н.А.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва, o-zero-v@mail.ru

ON MERCURY ON THE BALTIC SHIELD

Ozerova N.A.

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS,
Moscow, o-zero-v@mail.ru

The study of natural objects on the territory of the Baltic Shield has been provided in the three aspects to follow: the methodological one, estimation of the mercury content in magmatic rocks, estimation of the mercury content in ore deposits of the Kola Peninsula, Karelia, Finland applying data on the Canadian, Greenland, African Shields and Siberian Platform. The studied objects have been presented on the geological map of the Kola Peninsula and the metallogenic map of Finland.

Методический аспект. Все пробы анализировались турбоколориметрическим химическим методом с использованием реактива Полежаева, разработанным Н.Х. Айдиньян [13]. Результаты анализов представлены в табл. 1-5. Особое внимание уделялось изучению условий хранения порошковых проб и влиянию этого фактора на изменение содержаний ртути.

Ранее автором были опубликованы данные по щелочным породам Хибинского массива [7] о высоких концентрациях ртути – $1 \cdot 10^{-4}$ % в объединённой пробе щелочных пород, предоставленных Л.Л. Шилиным. Данные вызвали некоторое недоумение, поскольку существенно превышали кларк ртути в земной коре – $4.5 \cdot 10^{-6}$ %. По просьбе автора Н.Х. Айдиньян, Л.Л. Шилин и Г.А. Белавская провели детальные исследования ртутоносности пород и минералов Хибинского массива [2]. Их результаты подтвердили заметную ртутоносность проб: средние содержания ртути по главным типам щелочных пород составляли $3.7 \cdot 10^{-5}$ – $1.4 \cdot 10^{-4}$ %. Но из общих соображений по геохимии ртути это было трудно объяснить. С целью понять причину столь высоких содержаний ртути в Хибинском массиве автор с коллегами обратились к В.И. Герасимовскому (ГЕОХИ). Он любезно предоставил объединённые пробы по разным типам щелочных пород, отобранных практически в тех же участках, что и пробы Л.Л. Шилина. Содержания ртути оказались низкими (рис. 3). Пробы Л.Л. Шилина долгие годы хранились в отсеке тяги, где находилась ёмкость с металлической ртутью, в результате чего они «заразились» ртутью. В тех же условиях хранились пробы по Ловозёрскому массиву, что также привело к повышению содержаний ртути в них [3]. Впоследствии автором с коллегами был проведён специальный цикл исследований по влиянию условий хранения порошковых проб разного состава на изменение в них первоначальных содержаний ртути [1, 8].

Изучение ртутоносности магматических пород. Исследовалось распределение ртути в ультраосновных и генетически связанных с ними основных и других породах (Монча, Ковдор, Африканда, Лесная Варакка, Сальные Тундры, для сравнения – Садбери), щелочных породах (Ковдор, Турий мыс, Хибины, для сравнения – Илимауссак), апатитах (Хибины: Юкспор, Кукисвумчор и Коашва) и карбонатитах (Ковдор, Вуори-Ярви, Саллантлатва, для сравнения – Куонапский р-н в Якутии и Вост. Африка, включая современный вулкан Олдоньи Ленгаи) (табл. 1-3). Они представляли интерес в связи с разработкой концепции о ртутной дегазации Земли.

Главный вывод: все перечисленные объекты, кроме Сальных Тундр, характеризуются содержаниями ртути в первые миллионные доли процента, что значительно ниже кларка ртути в земной коре

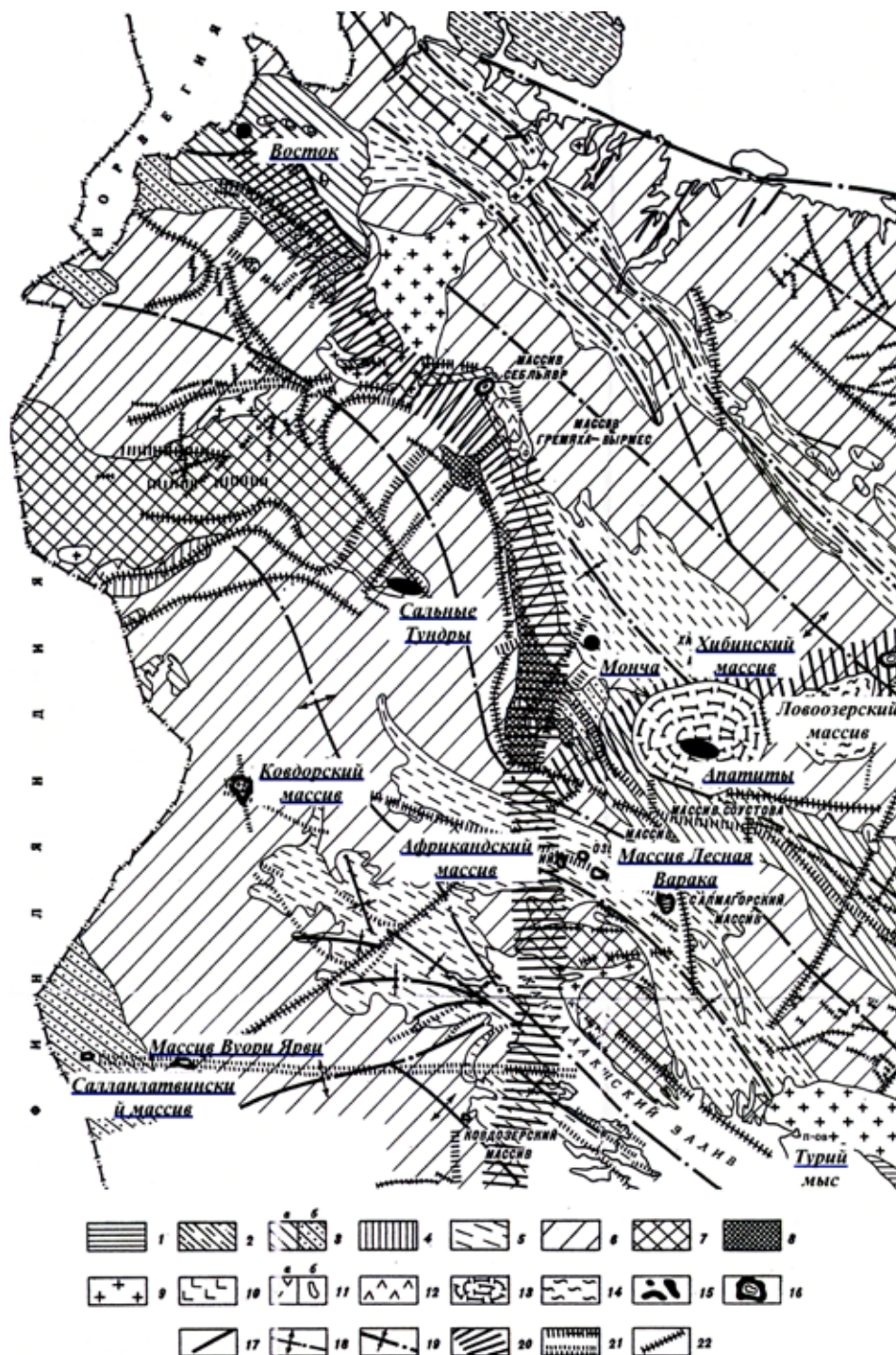


Рис. 1. Тектоническая схема западной части Кольского п-ова (по А.В. Галахову [4]) и размещение исследованных объектов. Условные обозначения: 1 – слабо дислоцированные девонские отложения; 2 – докембрийские дислоцированные отложения; 3 – синклинии, сложенные преимущественно вулканогенно-осадочными породами протерозоя и нижнего палеозоя (а – верхний структурный ярус, б – нижний структурный ярус); 4 – синклинии, сложенные гнейсами и сланцами протерозоя; 5 – синклинии гнейсовых комплексов архея; 6 – архейские гнейсы, граниты, включающие мегматиты и основные интрузивные породы; 7 – основные породы верхнего архея; 8 – основные породы протерозоя; 9 – граниты протерозоя; 10 – основные и ультраосновные породы протерозоя и, предположительно, нижнего палеозоя; 11 – протерозойские щелочные интрузии, щелочные граниты (а) и щелочные и нефелиновые сиениты Сахариокского и Кургинского массивов (б); 12 – комплексы габбро-сиенитов, нефелиновых сиенитов и щелочных гранитов массива Гремяха-Вырмес. Герцинские (?) щелочные интрузии: 13 – нефелиновые сиениты и мельтейгид-уртиты Хибинского массива; 14 – луювриты, фойяиты, уртиты и эвдиалитовые луювриты Ловоозерского массива; 15 – щелочные и нефелиновые сиениты мелких массивов; 16 – каледонские многофазные интрузии щелочных ультраосновных пород; 17 – дайки габбро-диабазов; 18 – оси антиклинориев; 19 – оси синклинориев; 20 – зоны глубинных разломов, простирающихся до поверхности Мохоровичича; 21 – глубинные разломы в докембрийском фундаменте; 22 – разломы, расколы и трещины небольшой глубины заложения. Синим цветом подчеркнуты названия исследованных объектов.

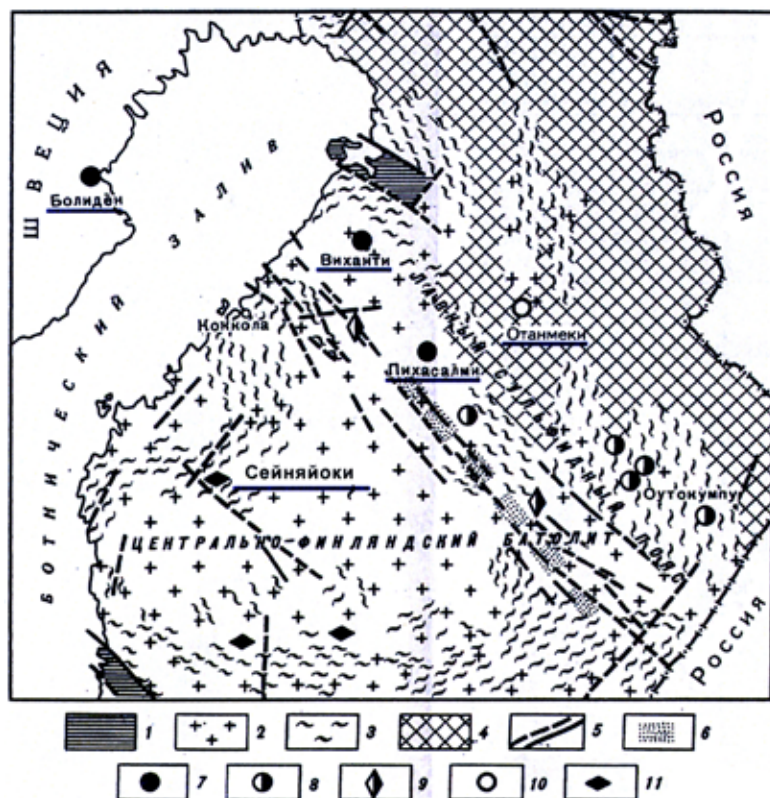


Рис. 2. Региональное положение рудных месторождений в структуре Балтийского щита по данным металлогенической карты Финляндии масштаба 1:1 000 000 (по А. Kahmo [16]).

1 – поздний докембрий, йотническая формация; средний докембрий, свекокарельские формации; 2 – изверженные, в основном кислые породы, 3 – мигматиты и метаморфические образования по осадочным и вулканическим породам; 4 – ранний докембрий (архей), представленный тремя комплексами пород: гранитами, гранито-гнейсами и метаморфическими породами за счёт осадочных и вулканогенных образований; 5 – тектонические нарушения; 6 – глубинные отрицательные гравиметрические аномалии. Крупные месторождения: 7 – полиметаллов, 8 – меди, 9 – никеля и меди, 10 – железа, 11 – месторождения и рудопроявления сурьмы. Синим подчеркнуты названия исследованных месторождений.

Таблица 1. Содержания ртути в ультраосновных и генетически с ними связанных основных породах.

Место взятия проб	Возраст	Порода	Hg, 10 ⁻⁶ %
Балтийский щит			
Монча	Архейско-протерозойский	Перидотит	0.5–2 (5)
		Пироксенит	0.5–2.5 (12)
		Норит и габбро	0.9–2.5 (6)
Ковдор	Каледонский	Оливинит	1-2 (3)
		Пироксенит	2 (1)
Африканда	Каледонский	Оливинит	1-3 (2)
Лесная Варака	Каледонский	Оливинит	1 (3)
Сальные Тундры	Протерозой	Шпинельные перидотиты. Гранатовые пироксениты	< 0.3 (13)
		Эклогиты	< 0.3 (30)
		Другие регионы для сравнения	
Сибирская платформа			
Талнах	Мезозойский	Габбро-долерит	2-8 * (8)
Норильск	То же		4-8 * (2)
Кимберлитовые трубки Сибири		Эклогиты	0.7-10 (23)
Канадский щит			
Садбери	Позднепротерозойский	Норит	1-3.8 (9)
		Микропегматит	3.3 (1)
		Кварцевый диорит	1-2 (2)
Африканский щит			
Кимберлитовые трубки Булт-фонтейн и Робертс Виктор		Ультраосновные породы	1-2 (3)
		Эклогиты	2 (1)

Примечание. В скобках – число проанализированных проб. Звёздочкой отмечены пробы, отобранные в пределах месторождений; повышенные содержания, по-видимому, обязаны развитию ртутных ореолов рассеяния.

($4.5 \cdot 10^{-6} \%$). Кроме того, выявлены ультраосновные породы и тесно связанные с ними эклогиты подкорового происхождения с уникально низкими содержаниями ртути $< 0.3 \cdot 10^{-6} \%$ (Сальные Тундры) [10]. Следует указать, что вмещающие их кристаллические сланцы (диопсид-гранат-плагиоклазовые, гиперстен-гранат-плагиоклазовые и двупироксен-плагиоклазовые) содержат заметно более высокие близкларковые содержания ртути (среднее – $4.7 \cdot 10^{-6} \%$ из 19 проб).

Среди проанализированных пород на Балтийском щите выделяются два объекта, где установлено некоторое превышение содержаний ртути. Первый – это рихсчорриты Хибинского массива (табл. 2).

Таблица 2. Содержания ртути в щелочных породах.

Место отбора проб	Анализируемая порода	Hg, $10^{-6} \%$
<i>Балтийский щит</i>		
Массив Ковдор	Магматические образования: ийолит, мельтейгит, нефелинит, нефелиновый сиенит	1-3,2 (6)
	Метасоматические образования: нефелино-пироксеновые, мелилитовые, монтчеллитовые. форстерито-апатито-магнетитовые породы	1-2 (6)
Турий мыс (Pz ₁)	Нефелинит	1 (2)
Хибинский массив (Pz ₂)	Фойяиты	1 (37) *
	Хибиниты массивные	1 (15) *
	Хибиниты трахитоидные	1 (19) *
	Рихсчорриты	4.3 (15) *
Другие районы для сравнения		
<i>Гренландский щит</i>		
Массив Илимауссак (Prz)	Сиениты, щелочные граниты, содалитовые и нефелиновые сиениты	1.6-5.3 (7)
	Нефелиновые породы	3 (23) *
<i>Африканский щит</i>		
Массив архипелага Лос в Западной Гвинее (Mz)	Нефелиновый сиенит	1-1.5 (3)
Вулканические породы в районе Танганьики (Ng)	Нефелинит, ортофировый трахит	1-1.2 (5)

Примечание. В скобках число проанализированных проб; отмеченные * – число проб, вошедших в объединённые.

Таблица 3. Содержания ртути в карбонатитах.

Место отбора проб	Анализируемая порода	Hg, $10^{-6} \%$
<i>Балтийский щит</i>		
Кольский п-ов Ковдор	Кальцитовый карбонатит	1-2 (3)
	Доломитовый карбонатит	1 (1)
Вуори-Ярви	Кальцито-доломитовый карбонатит с амфиболом	0.7-1 (2)
	Низкотемпературный кальцито-баритовый карбонатит с кварцем	1-14 (6)
Саллантлатва	Кальцито-доломитовый карбонатит с амфиболом	1 (2)
	Низкотемпературный доломит – анкеритовый карбонатит с баритом	1-3 (3)
Другие районы для сравнения		
<i>Сибирская платформа</i>		
Якутия Куонапский р-н	Кальцитовый карбонатит	0.2-3.0 (16)
<i>Африканский щит</i>		
Вост. Африка гора Хомаунт	Кальцитовый карбонатит	1 (1)
вулкан Керимаси	То же	1.5 (1)
вулкан Олдоньи Ленгаи	Содовый карбонатит	1-1.3 (2)

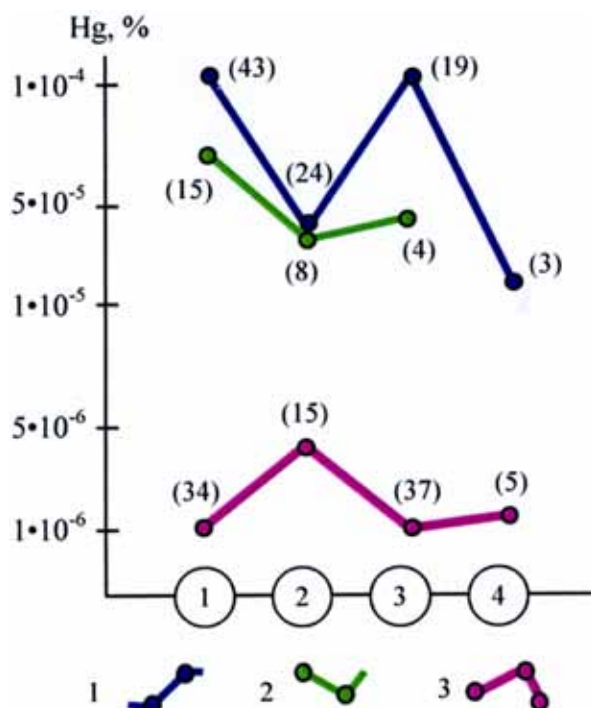


Рис. 3. Графики распределения ртути в основных типах магматических пород и апатитах Хибинского массива.

Цифры в кружках: 1 – хибиниты, 2 – рисчорриты, 3 – фой-яиты, 4 – апатиты.

1 и 2 – графики средних содержаний ртути по проанализированным пробам Л.Л. Шилина: 1 – для всех проб и 2 – для наиболее распространенных разновидностей пород; 3 – график среднего содержания ртути по объединенным пробам В.И. Герасимовского.

В скобках на графиках 1 и 2 – общее число проанализированных проб, на графике 3 – число частных проб, вошедших в объединенную.

В объединенной пробе определено $4.3 \cdot 10^{-6} \%$ ртути, что практически равно кларку ртути в земной коре. Но на фоне других объединенных проб основных разновидностей горных пород Хибинского массива, где содержания ртути равны $1 \cdot 10^{-6} \%$, оно заметно повышено. Полученные данные весьма убедительны, поскольку сравнивались не отдельные пробы, а массивы объединенных проб, состоящие из 15–37 частных. Такое повышение содержаний ртути в рисчорритах, по-видимому, объясняется большой ролью флюидов при их формировании. Одни исследователи связывают его с собственно магматическим процессом, другие – с постмагматическими растворами [5], но очевидно слабо ртутоносными. Второй объект, где зафиксировано превышение ртути до $1.4 \cdot 10^{-5} \%$, – это низкотемпературные кальцито-баритовые карбонаты с кварцем из района Вуори-Ярви (табл. 3). Само название карбонатов указывает на проявление здесь гидротермальных процессов, с которыми, очевидно, связано появление повышенных содержаний ртути. Эти данные, наряду с материалами по другим регионам, включая различные типы кимберлитов¹ и заключенные в них ксенолиты – отторженцы верхней мантии, позволили сделать вывод, что те глубинные уровни Земли, которые представлены на поверхности этими породами, обеднены ртутью, т. е. верхняя мантия деплетирована, дегазирована в отношении ртути и не может поставлять ртуть в поверхностную зону в заметных количествах. А нижняя мантия, судя по ртутоносности каменных метеоритов, обогащена ртутью примерно на два порядка и является источником ртутьсодержащих флюидов. На верхних этажах они мигрируют по зонам глубинных разломов и участвуют в формировании ртутьсодержащих месторождений различного вещественного состава [9].

Изучение ртутоносности рудных месторождений. Исследования проводились на примере месторождений различного вещественного состава (медно-никелевые Мончегорское, Восток (Печенгский р-н), для сравнения – Садбери и месторождения Норильского р-на, полиметаллические Виханти, Пюхасалми и Болиден, сурьмяные Сейняйоки и Степанова губа и железорудное Отанмяки). Изучались минералы, руды и рудные концентраты.

Главная закономерность в распределении ртути: наиболее высокие содержания установлены в месторождениях, приуроченных к зонам глубинных разломов мантийного заложения. Таковы ртутьсодержащие полиметаллические месторождения Виханти и Пюхасалми (Финляндия), приуроченные к Главному Сульфидному поясу (табл. 4, рис. 2). На протяжении этого пояса в пределах Швеции находится полиметаллический рудный район Шеллефтио с высокими концентрациями ртути (месторождения Болиден, Лангдал, Лангселе и др.). Главный Сульфидный пояс контролируется северо-западным линеamentом Балтийского щита, представленным зоной региональных глубинных разломов, разделяющей два крупных тектонических

¹ См. работу [11] – прим. авт.

Таблица 4. Содержания ртути в месторождениях и проявлениях Балтийского щита.

Регион, месторождения	Объект исследований (руды, минералы, рудные концентраты, газ)	Hg, %
<i>Финляндия</i>		
Виханти Пюхасалми	Сфалерит Галенит Пирит	$2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ $2.5 \cdot 10^{-5}$ - $1.5 \cdot 10^{-3}$
Виханти Пюхасалми	Цинковый концентрат Медный концентрат Свинцовый концентрат Цинковый концентрат Медный концентрат	$1.2 \cdot 10^{-3}$ $2.5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $1.8 \cdot 10^{-3}$ $2.5 \cdot 10^{-4}$
Сейняйоки	Руда Самородная сурьма Антимонит	$2 \cdot 10^{-6}$ $(1-3) \cdot 10^{-6}$ $2.4 \cdot 10^{-4}$
Отанмяки	Магнетитовый концентрат Ильменитовый концентрат Пиритовый концентрат	$(1-2) \cdot 10^{-6}$ $(1-2) \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-5}$
<i>Швеция</i>		
Рудный район Шеллефтио: Болиден*	Промышленный цинковый концентрат Руды: пиритовые пиритовые с сульфосолями галенитовые сфалеритовые Золото Блеклая руда Селенокобальтит Теллурид висмута Цинковый концентрат	$7.5 \cdot 10^{-2}$ - $1.5 \cdot 10^{-1}$ $3 \cdot 10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ $8 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ $7 \cdot 10^{-3}$ $2.5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ $1.2 \cdot 10^{-2}$ 0.0n 0.0n 0.0n $1.1 \cdot 10^{-1}$
Лангселе*	Пирит-сфалеритовая руда Цинковый концентрат	$8 \cdot 10^{-3}$ $1.8 \cdot 10^{-1}$
Лангдал*	Руды: золотосодержащие пирит-сфалеритовые	$1 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$
Импактный кратер Siljan Ring	Углеродородный газ	$< 2 \cdot 10^{-7}$ г/м ³
<i>Кольский п-ов и Карелия</i>		
Мончегорское	Руда	$5 \cdot 10^{-6}$ - $1.1 \cdot 10^{-5}$
Восток (Печенгский р-н)	Руда	$6 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$
Хибины:	Апатит	$8 \cdot 10^{-7}$ - $2.5 \cdot 10^{-6}$ (среднее $1 \cdot 10^{-6}$)
Юкспор Кукисвумчорр Коашва		
Степанова губа	Руда	$2 \cdot 10^{-6}$

Примечание. * по данным E. Grip (1948).

блока земной коры: северо-восточный с древнейшим фундаментом (йотническая формация) и юго-западный (свеко-карельские формации) с разной историей геологического развития. Высказываются различные гипотезы их формирования. В частности, полагают, что в юго-западном блоке архейский гранито-гнейсовый фундамент погружён на большую глубину (Салоп, 1971) или подвергся тотальному анатексису (Муратов, 1973). По мнению Дж. Уотсона (1975), Свекофенский прогиб формировался непосредственно на коре океанического типа. Зона линейамента хорошо трассируется глубинными отрицательными грави-

метрическими аномалиями. Она относится к категории структур, глубоко проникающих в мантию и составляющих ртуть в составе флюидов из недр Земли, в т.ч. при формировании полиметаллических месторождений Финляндии и Швеции. В отличие от них сурьмяные месторождения Сейняйоки (Финляндия) [18] и Степанова Губа (Карелия) [14] при главенствующей роли в них самородной сурьмы, характеризуются чрезвычайно низкими содержаниями ртути: первые миллионные доли % в самородной сурьме и сурьмяном концентрате до начала 10^{-4} % в подчинённом антимоните (табл. 4). Это хорошо согласуется с геологической позицией месторождений – например, рудного района Сейняйоки. Таких глубинных структур, как в Главном Сульфидном поясе, здесь нет. Месторождения формировались при становлении Центрально-Финляндского гранитоидного батолита (рис. 2) и расположены в его экзоконтактной зоне; известны пересечения пегматитовой дайкой зоны сурьмяного оруденения.

При рассмотрении рудных месторождений по вещественному составу следует учитывать, что наиболее ртутьсодержащие руды полиметаллических и колчеданных месторождений вследствие того, что сфалерит является прекрасным концентратором ртути и широко распространён в рудах многих месторождений. Это описано автором с коллегами в работах [8, 12], а для полиметаллических месторождений Швеции – Е. Грипом [15]. Наблюдается корреляция ртути и цинка. Случаи отклонения от этой зависимости (наличие более высоких концентраций ртути, чем это обусловлено сфалеритом) объясняются наличием малораспространённых в рудах рассматриваемых месторождений золота (1.2 % ртути), блёклой руды, селенокобальтита и теллурида висмута (0.0n % ртути) (табл. 4), а также возможным присутствием тонкорассеянной киновари. Сфалеритсодержащие руды во многих случаях являются объектом попутной добычи ртути. Таковы цинковые концентраты полиметаллических месторождений Виханти и Пюхасалми в Финляндии и месторождения рудного района Шеллефтио (Болиден и др.) в Швеции. Среди других концентратов ртути в полиметаллических месторождениях следует поставить в ряд после цинковых свинцовые и медные концентраты (табл. 4).

В медно-никелевых месторождениях (по данным исследования руд Талнахского месторождения) наиболее высокими содержаниями характеризуются платиновые минералы, накапливающиеся к концу рудного процесса. Содержания ртути в платиновом концентрате – $(1.8-3.6) \cdot 10^{-3}$ % в десятки раз выше, чем в халькопирит-пентландитовом – $(1.4-4) \cdot 10^{-5}$ % (табл. 5). Такое обогащение ртутью в заключительную стадию рудного процесса зафиксировано и в месторождениях Бушвельдского лополита (Африканский щит), где установлен палладиевый висмутотеллурид $(\text{Pd}, \text{Hg})_x(\text{Te}, \text{Bi})_y$, содержащий до 12 % ртути [17]. Эти данные следует иметь в виду при ртутьметрических поисках платиноносной минерализации на Балтийском щите.

Нерудные объекты содержат значительно меньше ртути. Таковы апатитовые месторождения Хибинского массива $(8 \cdot 10^{-7}-2.5 \cdot 10^{-6}$ %, среднее $1 \cdot 10^{-6}$ %) (табл. 4), которые по содержаниям ртути не выделяются по сравнению с вмещающими их ультращелочными породами, с которыми они проявляют определенную генетическую связь [5].

Другой пример – углеводородные проявления в импактном кратере Siljan Ring (Швеция). Газо- и нефтепроявления в кратере известны с XVIII в. В последнее время здесь активизировались научно-исследовательские и буровые работы [6]. В двух пробах углеводородного газа анализировалась ртуть. Её содержания оказались меньше $1 \cdot 10^{-7}$ г/м³, точнее определить не удалось из-за малого объёма газа (данные Ю.И. Пиковского и Н.Р. Машьянова). Это – весьма низкие содержания. Повышенные содержания квалифицируются начиная с $1 \cdot 10^{-6}$ г/м³.

Авторы приведённого исследования полагают, что газ по происхождению abiогенный, а импактные кратеры являются особыми каналами углеводородной дегазации Земли. Но надо иметь в виду, что уровни генерации углеводородных и ртутьсодержащих флюидов различны. Сторонники abiогенного происхождения углеводородов полагают, что углеводороды образуются в верхней мантии на глубинах 90-100 км (данные Р.М. Юрковой и др.) при серпентинизации ультраосновных пород. Но эта область мантии по геохимическим данным деплетирована, дегазирована в отношении ртути, а процессы серпентинизации не приводят к выделению ртути (в нашем распоряжении есть данные по континентальным и океаническим образованиям). Поэтому появление ртути в углеводородных газах следует связывать с ртутьсодержащими флюидами, поступающими из нижней мантии. Таким образом, ртутьсодержащие углеводородные газы формируются при пересечении миграционных путей ртути и углеводородов, далее они продолжают путь совместно по зонам глубинных разломов. Здесь, по-видимому, таких глубинных структур нет. Приведённые данные только рекогносцировочны и требуют детальных исследований.

Таблица 5. Содержания ртути в медно-никелевых месторождениях – близких аналогах рудных месторождений Балтийского щита.

Месторождение	Объект исследований (руды, минералы, рудные концентраты)	Hg, %
<i>Сибирская платформа</i>		
Талнахское	Руда	$1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$
	Пирротин	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$
	Пентландит	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$
	Халькопирит	$6 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$
	Кубанит	$(3-7) \cdot 10^{-5}$
	Халькозин	$3 \cdot 10^{-5}$
	Платиновые минералы (платиновый концентрат)	$(1.8-3.6) \cdot 10^{-3}$
	Пиритный концентрат	$4.5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$
	Халькопирит-пентландитовый концентрат	$(1.4-4) \cdot 10^{-5}$
Норильское	Руда	$(4-8) \cdot 10^{-6}$
	Сфалерит	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Октябрьское	Сфалерит	$2 \cdot 10^{-5}$
<i>Канадский щит</i>		
Садбери	Пирротин	$(1.5-1.6) \cdot 10^{-5}$
	Халькопирит	$(1-2) \cdot 10^{-5}$
	Арсенопирит	$3 \cdot 10^{-5}$
	Пирротинный и халькопиритовый концентраты	$8 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$

Помимо теоретического, полученные данные имеют важное прикладное значение. Во-первых, применение ртутнометрического метода поисков для гидротермальных и магматогенных рудных месторождений. Известно, что на месторождении Садбери ртутнометрический метод успешно использовался в поисковых целях. Компания засекретила эти исследования от других компаний, в т.ч. монографию автора по первичным ореолам рассеяния ртути (устное сообщение Ф.К. Шипулина, посетившего это месторождение). Более важное приложение ртутнометрии – экологический мониторинг, поскольку по вредному воздействию на здоровье человека ртуть занимает одно из первых мест среди нескольких сотен токсичных веществ. Расчёты, проведённые для месторождения Садбери, показали, что количество ртути, соответствующее только ежегодной продукции никеля, измеряется тоннами. Её общее количество в рудах месторождения достигает нескольких десятков, возможно, первых сотен тонн. Ртуть, накапливающаяся из года в год в почвах и атмосфере в районе действующего металлургического предприятия, представляет серьёзную угрозу здоровью человека, что требует постоянного экологического мониторинга и проведения превентивных мер безопасности.

Автор выражает глубокую признательность Геологической службе Финляндии, особенно В. Паакконену, П. Ойванену и А. Илитуйнену, за геологические экскурсии по рудным месторождениям и возможность ознакомления с геологическими материалами, а также чл.-корр. Ф.К. Шипулину, акад. Н.В. Соболеву и докторам геолого-минералогических наук В.А. Кононовой, В.В. Дистлеру, В.И. Герасимовскому, В.Н. Юдину, Ю.И. Пиковскому, Е.В. Шаркову и Б.Е. Боруцкому за предоставление образцов и консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А., Волкова А.В., Шикина Н.Д. К вопросу о летучести ртути и её соединений // Геохимия. 1969. № 9. С. 1148-1153.
2. Айдиньян Н.Х., Шилин Л.Л., Белавская Г.А. О распределении ртути в породах и минералах Хибинского массива // Тр. Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. Вып. 99. 1963. С. 16-25.
3. Айдиньян Н.Х., Шилин Л.Л., Унанова О.Г. Содержание ртути в породах и минералах Ловозёрского массива. Очерки геохимии эндегенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 14-19.
4. Галахов А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1975. 256 с.

5. Костылева Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В. и др. Минералогия Хибинского массива. Магматизм и послемагматические преобразования. М.: Наука, 1978. Т. 1. 228 с.
6. Кучеров В.Г., Пиковский Ю.И., Гласко М.П., Хлынина Н.И. Импактные кратеры – каналы углеводородной дегазации Земли // Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды, нефть и газ; углеводороды и жизнь. М.: ГЕОС, 2010. С. 274–278.
7. Озерова Н.А. Первичные ореолы рассеяния ртути. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 135 с.
8. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 231 с.
9. Озерова Н.А. Ртутная дегазация Земли // Фундаментальные проблемы геологии месторождений полезных ископаемых и металлогении. Тр. XXI Межд. научн. конф., посв. 100-летию со дня рожд. акад. В.И. Смирнова. М.: Изд-во МГУ, 2010. Т. 2. С. 373-395.
10. Озерова Н.А., Головня С.В., Шикина Н.Д. Особенности распределения ртути в эклогитах // Геохимия. 1974. № 8. С. 1247-1251.
11. Озерова Н.А., Илупин И.П., Головня С.В., Волкова А.В. и др. Ртуть в кимберлитах // Геохимия рудообразующих элементов основных и ультраосновных пород. М.: Наука, 1986. С. 166-185.
12. Озерова Н.А., Русинов В.Л., Груздева М.А. Поведение ртути при метаморфизме колчеданных руд // Особенности геологии рудных месторождений. М.: Наука, 1978. С. 57-78.
13. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.
14. Юдин В.Н. О проявлении сурьмяной минерализации в Карелии // Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Тр. Института геологии Карельского филиала АН СССР. Вып. 7. Л.: Наука, 1971. С. 134-137.
15. Grip E. On the occurrence of mercury in Boliden and in some other sulfide deposits on Northern Sweden // Sweriges geologiska undersökning. S C. N 499. 1948.
16. Kahmo A. The main metallogenic features of Finland // Bull. Geol. Survey of Finland. N 265. 1973. 28 p.
17. Kingston G.A. The occurrence of platinoid bismuthotellurides in the Merensky Reef at Rustenburg platinum-mine in the Western Bushveld // Mineral. Mag. 35. N 274. 1966.
18. Pääkkönen V. On the geology and mineralogy of the occurrence of native antimony at Seinäjoki, Finland // Bull. Comm. Geol. Finland. N 225. 1966. 70 p.e

ГЕОХИМИЯ БАЗАЛЬТОИДОВ ИЛЬМОЗЁРСКОЙ И ПАНАРЕЧЕНСКОЙ СВИТ ИМАНДРА-ВАРЗУГСКОГО КОМПЛЕКСА

Скуфьин П.К., Елизаров Д.В.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, skuf@geoksc.apatity.ru

GEOCHEMISTRY OF BASALTOIDS OF THE IL'MOZERO AND PANARECHKA SUITS OF THE IMANDRA-VARZUGA COMPLEX

Skufjin P.K., Yelizarov D.V.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, skuf@geoksc.apatity.ru

Isotope Sm-Nd analyses of basalts from the Il'mozero and Panarechka suits indicate on the Il'mozero palatoids having characteristics of the enriched mantle (age 2100 Ma, model age 2556-2872 Ma, $\epsilon Nd_{(T)}$ = -4.48, -4.18, -3.07, -2.28, -0.63). The younger Panarechka suit basalts have characteristics of the depleted mantle (age 1950 Ma, model age 2131-2673 Ma, $\epsilon Nd_{(T)}$ = -2.05, +4.87, +2.03, +4.97, +1.65). Considerable variations of $\epsilon Nd_{(T)}$ for the Panarechka volcanites may be stipulated by a generation of melts from different depths of a mantle source and the evolution of the very source.

Одна из крупнейших рифтогенных структур северо-восточной части Балтийского щита – Полмак-Печенгско-Варзугский зеленокаменный пояс (ПВП) – протягивается в северо-западном направлении через весь Кольский п-ов и Норвегию почти на 1000 км. Его ширина колеблется в пределах 5-50 км. ПВП представляет собой цепь автономных структур-фрагментов, крупнейшие из которых: Имандра-Варзугская, Печенгская, Пасвик и Полмак (в пределах Норвегии и Сев. Финляндии) (рис. 1). Эта карельская структура со сложным строением и историей формирования заложена на гетерогенном архейском фундаменте и развивалась на протяжении почти миллиарда лет в интервале 2500-1700 млн. лет (Балашов, 1996). В пределах Кольского геоблока ПВП – крупнейшая рудоконтролирующая мегаструктура, обусловившая формирование медно-никелевых месторождений Печенги и Мончегорска, богатого платино-палладиевого

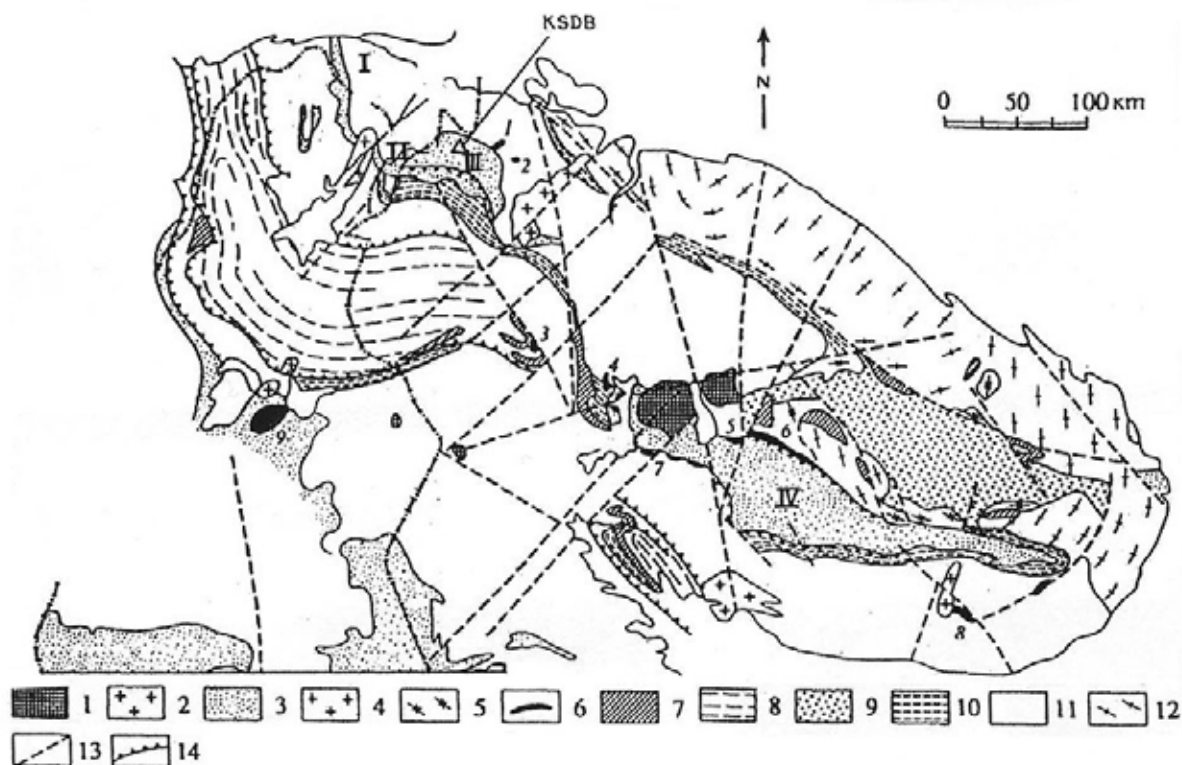


Рис. 1. Структурная блокировка восточной части Балтийского щита.

1 – щелочные интрузии палеозойского возраста; 2 – посткинematические интрузии калиевых гранитов; 3 – породы северной структурной зоны ПВП; 4 – постколлизийные эндебиты и чарнокиты; 5 – щелочные граниты Кейвского домена; 6 – раннепротерозойские расслоенные интрузии габбро-норитов; 7 – позднеархейские калиевые граниты; 8 – породы Лапландского гранулитового комплекса; 9 – породы свиты кейв; 10 – породы южной структурной зоны ПВП; 11 – гнейсы архейского возраста; 12 – гранито-гнейсы и граниты Мурманского блока; 13 – глубинные разломы; 14 – надвиги раннепротерозойского возраста. I, II, III, IV – Полмакская, Пасвикская, Печенгская и Имандра-Варзугская структуры.

оруденения Панского массива, многочисленных месторождений и рудопроявлений титановых, хромовых и редкометальных руд, а также руд благородных металлов. По мнению специалистов, ключом к познанию металлогенической специфики ПВП является магматизм, который был индикатором рудогенерирующих процессов на протяжении всего становления ПВП – от заложения структуры до заключительных стадий её развития. Если геохимические особенности вулканизма и магматизма Печенгской структуры исследовались на протяжении десятков лет, в т.ч. тонкими изотопными U-Pb, Rb-Sr и Sm-Nd методами, то двадцатикилометровый по мощности разрез Имандра-Варзугской структуры (ИВС) был изучен лишь с позиций его петрохимических характеристик.

В последние годы в районе Панареченской вулкано-тектонической структуры авторы провели изотопно-геохимические исследования вулканогенных пород верхней части разреза имандра-варзугского комплекса, прежде всего вулканитов ильмозёрской и панареченской свит. Вулканиты ильмозёрской свиты, формирующие андезибазальт-андезитовую формацию, распространены в центральной части участка и закартированы в полосе протяжённостью ~ 50 км. Они представлены однородными покровами андезибазальтов, реже андезитов, с признаками субаэральных условий излияния. В основании разреза свиты установлен горизонт подщелоченных Mg-базальтов.

Вулканиты панареченской свиты участвуют в формировании крупной Панареченской вулкано-тектонической структуры, располагаясь в приподошвенной части её разреза (рис. 2). Ядерная часть Панареченской вулканоструктуры, для которой установлены перспективные проявления благороднометального и редкоземельного оруденения, сложена риолитовыми палеогнимбридами самингской свиты, венчающими разрез имандра-варзугского комплекса. По периметру структуры зафиксирован кольцевой циркумструктурный разлом с отвесным падением, в зоне которого внедрились многочисленные линзовидные и серповидные дайки трахиандезитового и андезидацитового состава. На периферии структуры породы имеют центриклинальное концентрическое залегание с углами падения 25-45°. В ядерной части

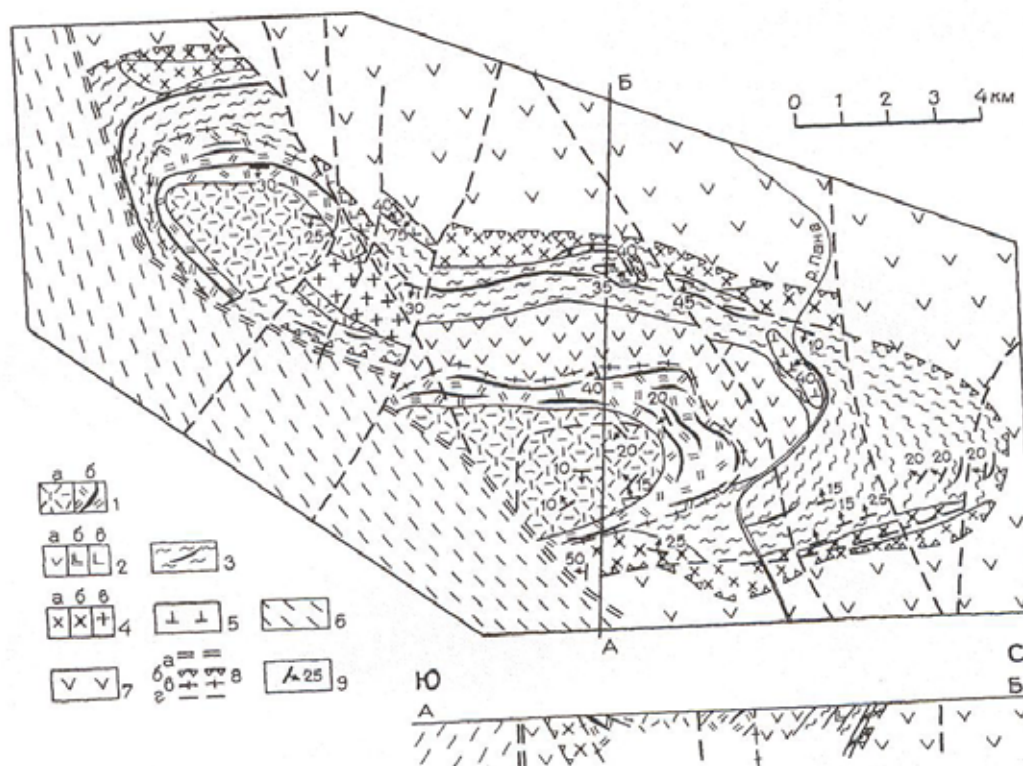


Рис. 2. Схематическая геологическая карта Панареченской вулcano-тектонической структуры (ПВТС).

1-5 – вулканогенно-осадочные породы ПВТС: 1 – вулканиты самингской свиты: а – палеогнимбриты риолитового состава верхнесамингской подсвиты; б – лавы риодацитового и риолитового состава нижнесамингской подсвиты с телами кварц-углеродистых метасоматитов; 2 – породы габбро-базальтовой вулcano-плутонической ассоциации: а – базальтовые лавы верхнепанареченской подсвиты; б – интрузии габбро-долеритов и микрогаббро; в – интрузии пикритового состава; 3 – осадочные породы нижнепанареченской подсвиты с телами кварц-углеродистых метасоматитов; 4 – трахидациты (а) и трахиандезиты (б) зоны кольцевого разлома; в – плагиомикроклиновые граниты; 5 – Панареченский эпизональный перидотитовый массив; 6 – томингская серия; 7 – ильмозёрская свита; 8 – разрывные нарушения: а – Томингский надвиг; б – кольцевой разлом ПВТС; в – кольцевые разломы по границам Западной и Восточной кальдер; г – линейные разрывные нарушения; 9 – элементы залегания пород.

палеокальдеры падения более пологие, местами до субгоризонтальных. Толща базальтов панареченской свиты имеет мощность ~ 400 м и отличается однородным строением с чередованием покровов мелко- и среднезернистых базальтов, а также пластовых тел габбро-долеритов мощностью до 5-10 м. В табл. 1 приведены средние химические составы базальтов ильмозёрской (кол. 1-2) и панареченской (кол. 3-5) свит.

Для изучения тонких изотопных геохимических характеристик базальтов свит была рассмотрена выборка образцов базальтов ильмозёрской свиты (№№ образцов: С-07/9, С-07/10, С-07/30, С-07/31 и С-07/32) и панареченской свиты (№№ образцов: С-07/12, С-07/12а, С-07/13, С-07/14 и С-07/15). Для базальтов этих свит авторами установлены отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а также $\epsilon\text{Sr}(\text{T})$ (табл. 2). Методика Rb-Sr измерений приведена в работе (Баянова, 2004). Как известно, повышенное первичное отношение $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в магматических породах подразумевает, что порода образована из корового материала или была контаминирована материалом коры. Это в значительной степени относится к образцам базальтов ильмозёрской свиты: $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_0 = 0,704-0,706$ и в меньшей степени – к базальтам панареченской свиты, где для единичных образцов зафиксированы близкие к мантийным характеристики: 0,698; 0,702; 0,703.

Результаты изотопно-геохронологических исследований базальтов ильмозёрской и панареченской свит Rb-Sr методом изображены на соответствующей диаграмме (рис. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что закрытие этой изотопной системы осуществилось практически одновременно для вулканитов двух разновозрастных свит: ильмозёрской и панареченской. Возраст этого термального события – 1726 ± 38 млн. лет, что значительно меньше возраста панареченской и тем более ильмозёрской свит. Вероятнее всего, термальное событие возраста 1726 млн. лет связано с одной из стадий эволюции свекофенского тектоно-магматического цикла.

Таблица.1. Средние составы и нормы CIPW вулканитов ильмозёрской и панареченской свит.

	1	2	3	4	5
	n=1	n=14	n=11	n=4	n=2
SiO ₂	50.14	54.72	49.57	46.55	48.56
TiO ₂	0.66	0.87	1.10	1.12	0.48
Al ₂ O ₃	9.30	13.79	13.69	15.51	20.86
Fe ₂ O ₃	1.98	2.08	3.92	5.02	2.28
FeO	9.51	7.36	9.91	6.36	4.94
MnO	0.20	0.15	0.21	0.18	0.12
MgO	12.47	5.62	5.89	7.97	2.82
CaO	9.69	8.01	8.28	10.08	9.26
Na ₂ O	1.73	3.23	2.45	2.19	3.69
K ₂ O	0.92	1.30	0.67	0.39	1.36
P ₂ O ₅	0.14	0.12	0.19	0.10	0.08
CO ₂	0.28	0.22	1.05	0.95	2.54
S	0.03	0.04	0.07	0.05	0.02
Сумма	96.45	97.51	97.00	96.47	97.01
Q	-	5.53	5.48	1.65	0.48
Or	5.43	7.67	3.95	2.30	8.03
Ab	14.62	27.30	20.71	18.51	31.19
An	14.89	19.29	24.37	31.33	29.59
Hy	30.80	17.15	24.40	21.10	13.56
Di	22.21	14.94	7.25	9.57	-
Ol	3.20	-	-	-	-
Cc	0.64	0.50	2.39	2.16	5.69
Ap	0.33	0.28	0.45	0.24	0.19
Ilm	1.26	1.66	2.09	2.13	0.91
Mt	2.88	3.02	5.70	7.29	3.31
Als	-	-	-	-	3.93

Примечание. Вулканыты Иन्द्रа-Варзугской структуры (1-5). Ильмозёрская свита (1-2): 1 – Mg-базальт, 24 – андезибазальт. Панареченская свита (3-5): 3 – базальт толеитовый, 4 – долерит, 5 – глинозёмистый базальт.

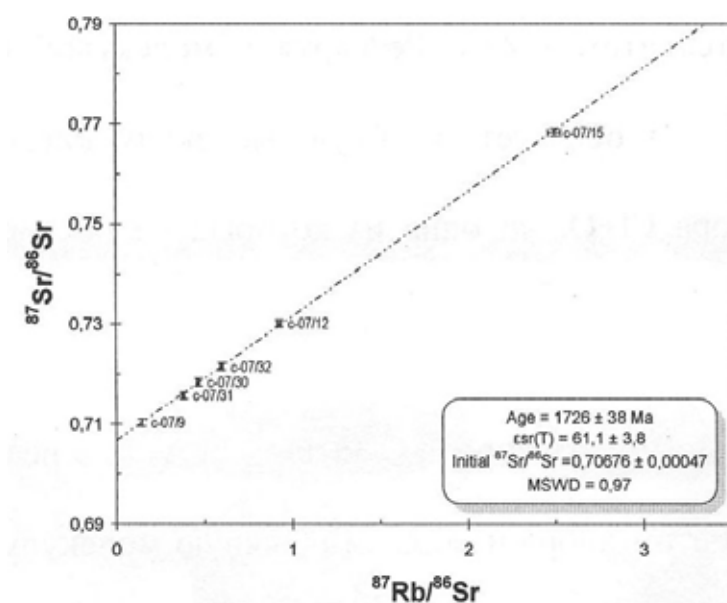


Рис. 3. Rb-Sr-изохрона для образцов базальтов ильмозёрской и панареченской свит.

Таблица 2. Изотопные Rb-Sr данные для образцов базальтов ильмозёрской (№№ 1-5) и панареченской (№№ 6-10) свит.

№ п.п.	Номера проб	Порода	Содержание, ppm		Rb ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	T, млн. лет	(Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶) ₀	εSr(T)
			Rb	Sr					
1	с-07/9	базальт	21.01	420.3	0.144761	0.71031 ± 8	2100	0.70593	56.88
2	с-07/10	базальт	12.16	104.4	0.337412	0.71663 ± 8	2100	0.70642	63.84
3	с-07/30	базальт	43.02	269.5	0.462427	0.71841 ± 10	2100	0.70441	35.29
4	с-07/31	базальт	34.67	264.2	0.380156	0.71573 ± 11	2100	0.70422	32.58
5	с-07/32	базальт	49.05	238.8	0.595441	0.72157 ± 6	2100	0.70355	22.95
6	с-07/12	базальт	49.62	156.1	0.922601	0.73018 ± 9	1950	0.70428	30.72
7	с-07/12а	базальт	30.21	178.2	0.491338	0.71702 ± 10	1950	0.70322	15.75
8	с-07/13	базальт	40.74	215.1	0.549360	0.72176 ± 14	1950	0.70634	60.06
9	с-07/14	базальт	37.63	142.7	0.764326	0.72428 ± 14	1950	0.70282	9.98
10	с-07/15	базальт	78.77	92.1	2.494502	0.76831 ± 10	1950	0.69827	-54.79

Таблица 3. Изотопные Sm-Nd данные для образцов базальтов ильмозёрской (№№ 1-5) и панареченской (№№ 6-10) свит.

№ п.п.	Номера проб	Порода	Содержание, ppm		Изотопные отношения		T, млн. лет	INd(T)	εNd (T)	T (DM)
			Sm	Nd	147Sm/144Nd	143Nd/144Nd				
1	с-07/9	базальт	5.37	28.5	0.11363	0.511261 ± 13	2100	0.50969	-4.48	2864
2	с-07/10	базальт	3.42	17.6	0.11761	0.511331 ± 11	2100	0.509705	-4.18	2872
3	с-07/30	базальт	3.71	19.4	0.11575	0.511362 ± 4	2100	0.509761	-3.07	2770
4	с-07/31	базальт	3.57	18.8	0.1148	0.511389 ± 11	2100	0.509801	-2.28	2703
5	с-07/32	базальт	4.01	21.9	0.11067	0.511416 ± 6	2100	0.509886	-0.63	2556
6	с-07-12	базальт	5.944	31.747	0.113163	0.511461 ± 7	1950	0.510009	-2.05	2551
7	с-07-12а	базальт	3.179	11.053	0.173851	0.512593 ± 7	1950	0.510362	4.87	2131
8	с-07-13	базальт	2.413	8.408	0.173503	0.512444 ± 18	1950	0.510217	2.03	2673
9	с-07-14	базальт	1.947	6.305	0.186597	0.512762 ± 5	1950	0.510367	4.97	2187
10	с-07-15	базальт	6.506	37.204	0.105698	0.511554 ± 15	1950	0.510197	1.65	2246

Проведённые авторами изотопные Sm-Nd исследования образцов базальтов ильмозёрской и панареченской свит (табл. 3) указывают на сложные и неоднозначные условия формирования этих вулканитов. Детальная методика Sm-Nd измерений приведена в работе Т.Б. Баяновой (2004). Андезибазальты и базальты ильмозёрской свиты (возраст 2100 млн. лет, εNd_(T) = -4.48, -4.18, -3.07, -2.28, -0.63) имеют характеристики обогащённой мантии. Модельный возраст T_(DM) для этих пород варьирует в пределах 2556-2872 млн. лет. В то же время более молодые базальты панареченской свиты за небольшим исключением имеют характеристики деплетированной мантии (возраст 1950 млн. лет, εNd_(T) = -2.05, +4.87, +2.03, +4.97, +1.65). Модельный возраст T_(DM) для этих пород варьирует в пределах 2131-2673 млн. лет. Причины значительных вариаций значений первичного отношения εNd_(T) для панареченских вулканитов неоднозначны. Они могли быть обусловлены генерацией расплавов с различных глубин одного и того же мантийного источника или особенностями эволюции самого источника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балашов Ю.А. Геохронология раннепротерозойских пород Печенгско-Варзугской структуры Кольского полуострова // Петрология. 1996. Т. 4. № 1. С. 3-25.
2. Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.

ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ РЕАЛЬНЫМИ ФОРМАМИ РОМБОДОДЕКАЭДРА

Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, dm706390@mail.ru, woyt@geoksc.apatity.ru

MUTUAL CONVERSIONS OF THE RHOMBODODECAHEDRON REAL FORMS

Stepenshchikov D.G., Voytekhovsky Yu.L.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, dm706390@mail.ru, woyt@geoksc.apatity.ru

The article provides an accurate enumeration of conversions of the octahedron real forms (33 in total) and first presents analogous results for full-facet real forms of the rhombododecahedron (34). It has been defined that in terms of combinatorial geometry any form may be converted into another by a parallel conversion of facets. It is accompanied by the observed trend to follow: as a combinatorial symmetry of a real form decreases, the number of its conversions into other forms increases and vice versa. The obtained and tabulated results delineate all possible transformations of the form of the full-facet rhombododecahedron crystal in media with any limit symmetry point groups, according to Curie.

В работе [1] авторами изложены первые данные, связывающие между собой реальные формы октаэдров, т. е. переходы от одной формы к другой в результате параллельного сдвига какой-либо грани, моделирующего её рост и как следствие – изменение комбинаторного типа кристаллического полиэдра. Опубликованные результаты позволяют моделировать цепочки реальных форм октаэдрических кристаллов в процессе их роста. При компьютерной проверке данных с более мелким шагом детализации обнаружен ранее пропущенный переход от формы № 21 к форме № 28 (рис. 1, номера даны по [1]).

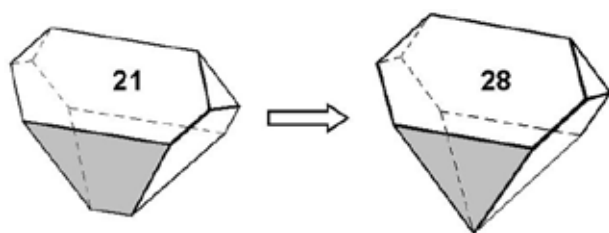


Рис. 1. Переход от реального октаэдра № 21 к форме № 28 в результате вырождения «серой» грани.

В этой работе впервые сообщаются данные о связях реальных форм ромбододекаэдра. Ввиду их гораздо большего разнообразия (625), чем для октаэдров, а также исходя из практической целесообразности (в природе наблюдаются только 12-гранные ромбододекаэдрические формы), здесь нами рассмотрены лишь полногранные формы (их 34, рис. 2). Анализ результирующей табл. 1 показывает, что все полногранные реальные формы ромбододекаэдра теоретически могут переходить в какие-то другие формы, т. е. «тупиковых» или «вырожденных» среди них нет. Аналогично результатам для реальных форм октаэдра, табл. 1 не симметрична – в ней зафиксированы односторонние и взаимные переходы форм друг в друга с преобладанием последних. Замечена следующая тенденция: с уменьшением симметрии реальной формы, число её переходов в другие формы увеличивается, и наоборот. Так, комбинаторно асимметричные формы №№ 8, 27 и формы №№ 15, 22 с низкой комбинаторной симметрией m могут переходить в 8, 11, 8 и 9 других форм, соответственно, а высокосимметричные формы №№ 3 (точечная группа комбинаторной симметрии 32), 14 (т.г.к.с. $4/mmm$), 32 (т.г.к.с. $-42m$) и 31 (т.г.к.с. $m-3m$) – либо в одну, либо в две другие формы (рис. 2, табл. 1). Главным образом, это объясняется тем, что на реальной форме с высокой симметрией присутствует много эквивалентных граней, их рост приводит к той же реальной форме.

Полученные результаты демонстрируют синтез наших знаний о реальных формах ромбододекаэдра. На первом этапе исследования был выполнен анализ – разбиение многообразия форм ромбододекаэдра на классы, представители которых отличались комбинаторным типом и/или т.г.к.с. Предполагалось, что в стационарных условиях каждая реальная форма, точнее, определяемая ею внешняя симметрия кристалла, соответствует определённым условиям кристаллообразования в смысле предельной т.г.с. среды, по Кюри. Дальнейшее развитие представлений привело к объединению реальных форм, связанных между собой переходами, в цепочки. Составленные из реальных форм, они описывают систему динамически, показывая, как может меняться форма кристалла в ходе роста. Подобную картину можно наблюдать при изменении габитуса кристалла, с той лишь разницей, что габитус зависит от степени развития граней различных простых форм, а не различных граней одной простой формы. При нахождении разнообразия реальных кристаллических форм для некоторого минерала (т. е. в природных условиях), целесообразно искать взаимосвязь между ними. Возможно, они представляют собой различные этапы роста кристалла в указанном выше

Полученные результаты демонстрируют синтез наших знаний о реальных формах ромбододекаэдра. На первом этапе исследования был выполнен анализ – разбиение многообразия форм ромбододекаэдра на классы, представители которых отличались комбинаторным типом и/или т.г.к.с. Предполагалось, что в стационарных условиях каждая реальная форма, точнее, определяемая ею внешняя симметрия кристалла, соответствует определённым условиям кристаллообразования в смысле предельной т.г.с. среды, по Кюри. Дальнейшее развитие представлений привело к объединению реальных форм, связанных между собой переходами, в цепочки. Составленные из реальных форм, они описывают систему динамически, показывая, как может меняться форма кристалла в ходе роста. Подобную картину можно наблюдать при изменении габитуса кристалла, с той лишь разницей, что габитус зависит от степени развития граней различных простых форм, а не различных граней одной простой формы. При нахождении разнообразия реальных кристаллических форм для некоторого минерала (т. е. в природных условиях), целесообразно искать взаимосвязь между ними. Возможно, они представляют собой различные этапы роста кристалла в указанном выше

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л. Взаимные переходы комбинаторно различных октаэдров // Геология и полезные ископаемые Кольского п-ова. Тр. VII Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, 2-5 мая 2010 г., Апатиты: Изд-во К & М, 2010. С. 98-101.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА БОЛЬШОЙ ВУДЬЯВР

Югай В.С., Даувальтер В.А.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, vladimir@inep.ksc.ru

PECULIAR FEATURES OF FORMATION OF THE GRAIN-SIZE COMPOSITION OF THE BOL'SHOY VUDJAVR LAKE BOTTOM SEDIMENTS

Yugay V.S., Dauvalter V.A.

Institute of the North Ecology Problems KSC RAS, Apatity, vladimir@inep.ksc.ru

The grain-size composition of the Bol'shoi Vudjavr lake bottom sediments have been investigated using the average-sample technique (pipette-analysis). Presented below are results of the research. The sediment samples have been classified. The highest content of fine dust particles (< 0.005 мм) have been discovered in sediments about the lake outlet. The amount of 1-0.25 mm-size particles is at its highest rate at the zone of the strongest impact of mine waters. The relationship between concentrations of heavy metals and a fine fraction of sediments has been shown.

Оз. Большой Вудъявр долгое время загрязнялось близлежащими предприятиями горнодобывающей промышленности. Интенсивная антропогенная нагрузка (сточные воды, повышенные по сравнению с природными концентрации некоторых веществ, большое количество взвешенного вещества) привела к изменениям физико-химических и биологических показателей озера. В результате увеличились концентрации загрязняющих веществ, повысилось количество взвешенных частиц различного размера, привносимых рудничными водами (в 2000 г. внесено ~ 200 т взвешенных веществ [7]) и вследствие аэротехногенного загрязнения – пыления хвостохранилищ. Помимо этого, снизилась прозрачность воды (определение диском Секки: в 1930 он был виден до глубины 17 м, в 1939 – только до 3.5 м [7]). Это неизбежно вело к изменениям биологических показателей озера.

Важной характеристикой водоёма является гранулометрический состав ДО [6, 8]. Существует тесная положительная корреляция между количеством мелкодисперсной фракции и концентрациями микроэлементов [6]. Мелкие частички ДО являются хорошим адсорбентом загрязняющих веществ [6, 8, 9]. Гранулометрический анализ озера позволил проследить распределение частиц в зависимости от источника их поступления.

Объект исследования. Оз. Б. Вудъявр – крупнейший внутренний водоём Хибин [7], относящийся к классу небольших озёр ($1-10$ км²). Окружено горами со всех сторон, кроме южной. Сток из него происходит за счёт единственной реки – Б. Белой, впадающей в губу Белую оз. Имандра. Питание озера происходит за счёт поверхностных и подземных вод и атмосферных осадков [7]. Площадь водной поверхности оз. Б. Вудъявр – 3.9 км², объём воды ~ 0.0579 км³, наибольшая глубина – 37.6 м, длина ~ 2 км, ширина ~ 1.5 км. В озеро впадают реки Саамская, Юкспоррьок и Вудъяврйок [7].

Методы исследования. Отбор проб на оз. Б. Вудъявр произведён 7.07.2010 дночерпателем системы Экмана (площадь захвата грунта 250 см²) в точках, указанных на рис. 1. Пробы переносились в полиэтиленовые вёдра, транспортировались в лабораторию, где до анализа находились в прохладном тёмном месте. Далее отбирали достаточную для анализа подпробу ДО, переносили её в кристаллизатор и подвергали выпариванию при $50-60$ °С в сушильном шкафу, периодически помешивая. После высушивания пробы накрывали фильтровальной бумагой и давали постоять ночь при комнатной температуре и влажности. Далее определялось содержание гигроскопической влажности и плотность твёрдой фазы ДО в соответствии с методом, описанным в [1]. После этого пробы ДО подготавливались к гранулометрическому анализу, который проводился в соответствии с [1, 2, 5]. Гранулометрический состав анализировался распростра-



Рис. 1. Расположение точек отбора проб донных отложений на оз. Б. Вудъявр.

Наибольшее содержание крупных (1-0.25 мм) частиц в озере было обнаружено в ДО т. 6 (рис. 2). Наибольшее содержание мелких частиц (< 0.005 мм) обнаружено в ДО т. 1.

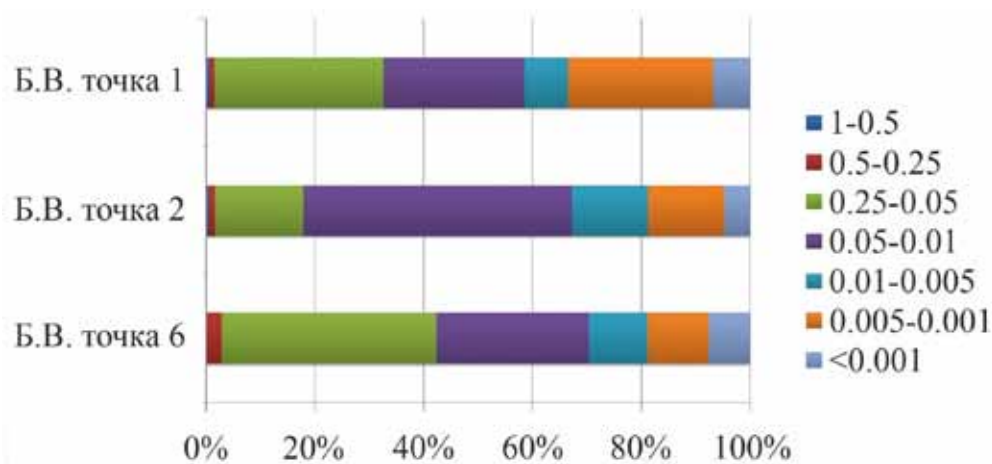


Рис. 2. Процентное содержание фракций в ДО исследованных озёр.

Таким образом, наиболее мелкие частицы, поступающие в озеро, накапливаются у стока, а крупные оседают рядом с местом поступления. Это можно объяснить большой подвижностью частиц малого размера по сравнению с крупными [6]. Согласно «эффекту воронки» [6], наиболее мелкие частицы оседают в местах с наибольшей глубиной. В случае с оз. Б. Вудъявр наблюдается отклонение от этой закономерности: в т. 6, расположенной максимально близко к дамбе, глубина составила 13 м. Это на 3 м больше по сравнению с глубиной в т. 2 (10 м). Согласно «эффекту воронки», содержание мелкодисперсных частиц должно было достигать больших значений в т. 6, но этого не наблюдалось. Возможное тому объяснение — поступление большого количества взвешенных частиц из дамбы и осаждение крупных частиц в непосредственной близости от источника поступления, в то время как частицы меньшего размера ввиду своих свойств и особенностей внутренних течений озера перемещались на большие расстояния.

Наибольшее содержание меди, никеля и железа обнаружено в ДО т. 1 (табл. 1), т. е. точке с наибольшим содержанием частиц < 0.01 мм. Максимальная концентрация цинка обнаружена в т. 2, где преобладали частицы размером 0.05-0.01 мм. Наименьшие концентрации всех исследованных элементов обнаружены в т. 6, где было обнаружено наибольшее содержание частиц размером до 0.25 мм.

Обнаружена положительная корреляция общих концентраций меди с фракцией 0.005-0.001 мм и суммарным содержанием фракций < 0.01 мм; никеля с суммарным содержанием фракций < 0.01 мм. Довольно высокая корреляция обнаружена у меди с никелем, железом и глубиной отбора пробы; у никеля с железом и фракцией 0.005-0.001 мм; у железа с фракцией 0.005-0.001 мм и суммарным содержанием фракций < 0.01 мм; у частиц 0.005-0.001 мм и суммарным содержанием фракций < 0.01 мм с глубиной отбора пробы. У цинка с фракцией < 0.001 мм обнаружена отрицательная корреляционная связь.

нённым в почвоведении пипет-методом. Он основан на различии скоростей оседания частиц разного размера в жидкости (воде).

Подготовка проб к анализу и определение концентраций загрязняющих веществ произведено по методике, используемой в ИППЭС КНЦ РАН [4, 7]. Концентрации ТМ определялись из тех же проб ДО, из которых отбирались средние пробы для исследования гранулометрического состава. Содержание ТМ производилось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Результаты. В соответствии с [3, 6], по результатам анализа ДО из точки (т.) 1 классифицировали как ил, из т. 2 — как глинистый ил, из т. 6 — как песчаный ил.

Таблица 1. Концентрации металлов в ДО озёр в точках отбора.

Точка отбора пробы	Концентрация металлов, мкг/г сухого веса			
	Cu	Ni	Zn	Fe
Б.В. 1	120.560	93.650	179.400	31327.480
Б.В. 2	96.560	44.710	200.720	27111.420
Б.В. 6	92.790	31.230	136.180	22448.900
М.В. 6	30.330	13.970	124.980	10363.350

Наличие корреляционной связи меди и никеля с суммарным содержанием фракции <0.01 мм свидетельствует, скорее всего, о нахождении большого количества металла в этой фракции по сравнению с другими, что было описано в [6, 8, 9]. Связь общего количества фракций < 0.01 мм с глубиной подтверждает упомянутый «эффект воронки»: более мелкие частицы оседают в более глубоких местах озера. Связь меди и никеля, возможно, указывает на один источник их происхождения; положительная связь меди с глубиной залегания пробы говорит об увеличении её концентраций с увеличением глубины отбора проб, т. е. косвенно подтверждает выдвинутое предположение о наличии больших концентраций во фракции < 0.01 мм.

Выводы. 1) большое содержание мелкодисперсной фракции в ДО т. 1, возможно, является причиной высоких по сравнению с другими точками концентраций ТМ;

2) отмечено отклонение от «эффекта воронки» в т. 6, что говорит об антропогенном воздействии (сточные воды с большим содержанием взвешенных веществ);

3) наиболее опасные из-за содержания больших количеств ЗВ и высокой подвижности мелкодисперсные частицы ДО мигрируют от источника поступления и распределяются по всему озеру; в этой связи наиболее опасна обстановка в зоне т. 1;

4) медь и никель главным образом связаны с фракцией < 0.01 мм;

5) обнаружена корреляционная связь меди и никеля, что, возможно, указывает на один источник их происхождения;

6) отмечена положительная корреляционная связь меди с глубиной отбора проб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
2. Государственный стандарт союза ССР «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава» ГОСТ 12536-79.
3. Давыдов Л.К., Дмитриева А.А., Конкина Н.Г. Общая гидрология. Л.: Союзполиграфпром, 1973. 455 с.
4. Даувальтер В.А. Исследование физического и химического состава донных отложений при оценке экологического состояния водоёмов: учеб. пособие по дисциплине «Геохимия окружающей среды» для направления 511100 «Экология и природопользование» и специальности 013600 «Геоэкология». Мурманск: Изд-во МГТУ, 2006. 84 с.
5. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1985. 192 с.
6. Кашулин Н.А., Даувальтер В.А. Экология внутренних водоёмов Мурманской области. Ч. III: донные отложения водоёмов: учеб. пособие. Апатиты: Изд-во КФ ПетрГУ, 2010. 123 с.
7. Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С. и др. Антропогенные изменения водных экосистем Хибинского горного массива, Мурманская область. Т. 1. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 250 с.
8. Косов В.И., Иванов Г.Н., Левинский В.В. Исследования загрязнения тяжёлыми металлами донных отложений верхней Волги // Вестник ТГТУ. 2002. № 1. С. 5-9.
9. Roach A.C. Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalisation models and sediment quality guidelines // Marine Envir. Res. 2005. V 59. P 453-472.

Геология и полезные ископаемые



Geology and Ores



УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕВОНСКИХ БЁМИТСОДЕРЖАЩИХ НАДРУДНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО БОКСИТОВОГО РУДНИКА

Анфимов А.Л., Сорока Е.И.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, anfimov@igg.uran.ru, soroka@igg.uran.ru

FORMATION CONDITIONS OF THE DEVONIAN BOEHMITE-BEARING OVER-ORE CARBONACEOUS ROCKS OF THE SEVEROURAL'SKY BAUXITE MINE

Anfimov A.L., Soroka E.I.

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Ekaterinburg, anfimov@igg.uran.ru, soroka@igg.uran.ru

An over-ore limestone section of the Lower Devonian Emsian horizon of the Novokalyinskaya shaft in the Severoural'sky (North Ural) bauxite mine has been studied in much detail. The limestones are considered to have formed in a shallow coastal marine environment. Studying the mineralogical composition of the limestones revealed their being rich in boehmite. In bauxites it occurs as a fine aggregate matter and an initial product of a de-crystallized mixture of alumina-silica-titanium gels. The electron microprobe analysis showed that cumulates of cryptocrystalline boehmite in limestones of the over-ore suit were in the matrix between limestone grains and organic detrite. The authors conclude that boehmite intruded into carbonaceous rocks during the sedimentation in the marine environment in the form of fine-grained colloid particles with the size ranging from 0.1 to 1-2 microns. The latter are one of the main forms of the alumina migration.

Североуральский бокситовый рудник (СУБР) расположен на восточном склоне Северного Урала северо-восточнее г. Североуральска (рис. 1). В составе рудника выделяют несколько месторождений (Красная Шапочка, Кальинское, Новокальинское, Черёмуховское), отличающихся глубиной залегания, мощностями рудных залежей и рядом других характеристик. Добыча руды ведётся шахтным способом.

Материал для исследования отобран на шахте Новокальинского месторождения. В ней на горизонте 800 м скважиной 64, пробуренной снизу вверх в кровлю залежи боксита, вскрыт разрез карбонатных пород мощностью 4.2 м (бурение велось практически перпендикулярно к слоистости). В разрезе выделены интервалы, изучение которых позволило интерпретировать условия осадконакопления в начале эмского времени сразу после окончания бокситообразования (рис. 2). Установлено, что мергели и известняки интервалов

0-0.35 м, 0.35-1.0 м и 1.0-1.6 м сформировались в застойных условиях мелководной лагуны вблизи береговой линии с нарушенной солёностью, слабо сообщающейся с открытым морским бассейном. Иными словами, это литогенотип ЛМП-М1 – лагунная малоподвижная водная среда [4], что подтверждается однообразием и малочисленностью органических остатков, присутствием зелёных, харовых водорослей и цианобактерий, обрывков гелефицированной древесины, редких раковин планктонных фораминифер, высоким содержанием органического вещества и глинистой примеси, наличием слабо выраженной слоистости. Невысокая гидродинамика среды и скорость накопления осадков подчёркивается иловыми уровнями в раковинах гастропод и интенсивной пиритизацией, в результате чего ряд раковин замещается пиритом. В интервале 1.0-1.6 м появляются раковины гастропод и толстостенных брахиопод, что свидетельствует о начальном этапе углубления бассейна.

О дальнейшем углублении дна бассейна свидетельствует появление отчётливо выраженной косо- и пологоволнистой слоистости в интервалах 1.6-2.0 м и 2.0-2.3 м, а также увеличение



Рис. 1. Обзорная карта района исследований.

Глинистые сланцы с морской фауной и флорой в кровле залежей бокситов (мергели [3]) известны не только на Новокальинском, но и на месторождениях Черёмуховское и Красная Шапочка [5, 9]. Выше залегают глинистые известняки с более разнообразной морской фауной карпинского горизонта эмского яруса. Их основной фон составляют прослои амфипоровых и ветвисто-табулятовых известняков. Это свидетельствует о формировании глинистых известняков в мелководных прибрежно-морских условиях пролива-лагуны, выделенного Б.А. Шнейдером [16].

По данным [1], в зоне перехода от боксита к мергелям отсутствуют следы волновой абразии (за исключением Козьмерченского месторождения). Контакт пород постепенный, следовательно, бокситовый материал накапливался не в континентальных, а в мелководных лагунных условиях. Это подтверждается наличием в составе залежей бокситов остатков морской фауны, в т.ч. прослоев с амфипорами, и отсутствием следов ископаемых почв на контакте с мергелями в кровле руды, которая в случае длительного нахождения их в континентальных условиях должна была бы образоваться на переотложенных продуктах площадной коры выветривания.

Площадной корой называют толщу красных аргиллитов, залегающую на силурийских туфоконгломератах сосвинской свиты в северной части Кальинского месторождения. В её нижней части описаны конгломераты мощностью ~ 0.5 м, сложенные плоскими гальками порфиритов [12]. Они, скорее всего, фиксируют положение береговой линии древнего моря, где и был переотложен туфогенно-обломочный материал. По мнению О.Н. Огородникова [12], этот материал подвергался подводному выветриванию с образованием галлуазита, монтмориллонита и других глинистых минералов. По последним данным [8], подводное выветривание широко распространено на дне современных океанов. В результате периодических изменений уровня морской воды такие коры могли попеременно находиться ниже зоны волновой абразии и попадать в зону действия волн, что приводило к переотложению продуктов выветривания. Таким образом, происходило подавление карбонатного осадконакопления терригенным с образованием залежей бокситов.

Исследования минералогического состава тонкодисперсной фракции нерастворимых остатков бокситовмещающих карбонатных пород Североуральского бокситового рудника показали, что в составе

преобладают полевые шпаты, хлориты, гидрослюды, монтмориллонит, бейделлит, каолинит, диксит, донбассит и галлуазит [16]. Доминируют минералы группы монтмориллонита вследствие вялости процессов выветривания на суше. Этим же объясняется и редкая встречаемость минералов свободного глинозёма.

По последним данным [1, 2], в перекрывающих бокситы тёмно-серых известняках и мергелях карпинского горизонта Новокальинского месторождения присутствует бёмит. Его содержания в семи пробах составили 2.5-5 %, в двух (07-1 и 07-8) – до 10-20 % (табл. 1). Бёмит – один из типичных для СУБРа минералов свободного глинозёма. Его приблизительная формула – $AlO(OH)$ [11]. В бокситах СУБРа он представляет собой тонкоагрегатное вещество, и, по мнению некоторых исследователей [7], является начальным продуктом раскристаллизации смеси алюмокремнетитановых гелей с приблизительной формулой $Al_2O_3 \times 1.2-1.4H_2O$. Бёмит имеет более низкие, чем диаспор, и более высокие, чем гиббсит, показатели преломления, а также более низкое, чем у диаспора, двупреломление [11]. На микрофотографиях прозрачных шлифов образцов 07-1 и 07-8 из надрудной толщи известняков (рис. 3) видны участки, которые, судя по положительному рельефу и интерференционной окраске, сложены скрытокристаллическим бёмитом. По данным [7], он всегда встречается совместно с аморфным веществом (алюмогелем) приблизительно с такой же оптической характеристикой, как и у самого бёмита.

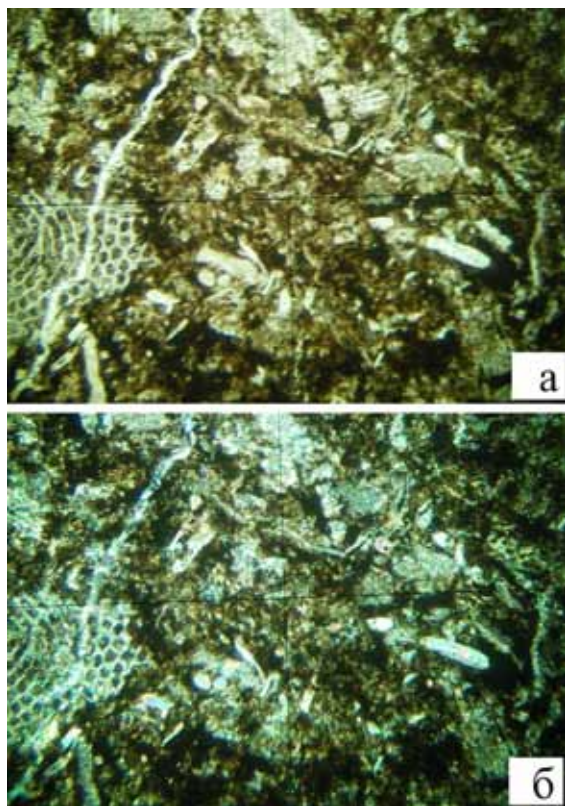


Рис. 3. Участки скрытокристаллического бёмита и органического вещества (тёмное) в био-литокластическом пакстоуне. Справа в нижней части виден фрагмент рецептакулита, шахта Новокальинского месторождения, горизонт 800 м, шлиф 07-8, а – естественный свет, б – поляризованный свет, увеличение $\times 140$.

Таблица 1. Результаты комплексного изучения образцов надрудной толщи известняков шахты Новокальинской СУБРа.

№ лаб.	Привязка по скв. 64, интервал отбора	Порода	Рентгенофазовый анализ	Термический анализ
07-1	Гор. 800 м, 0.25-0.35 м	Мергель чёрный неяснослоистый	Кальцит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 42 %, пирит 10 %, хлорит 15 %, бёмит 15-20 %, ОВ* 0.1 %, углистое в-во** 1 %
07-2	Гор. 800 м, 1.0 м	Известняк (мергель) тёмно-серый неяснослоистый	Кальцит, арагонит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 74-75 %, пирит 5 %, хлорит 5 %, бёмит 5 %, ОВ 0.4 %, углистое в-во 1 %
07-3	Гор. 800 м, 1.6 м	Известняк (мергель) тёмно-серый массивный пиритизированный	Кальцит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 74-75 %, пирит 5-7 %, бёмит 5 %, хлорит 5 %, ОВ 0.2 %, углистое в-во 1 %
07-4	Гор. 800 м, 2.0 м	Известняк тёмно-серый, слоистость косо-волнистая с элементами пологоволнистой за счёт углисто-глинистых прослоев	Кальцит, арагонит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 88-89 %, пирит 5 %, бёмит 2.5 %, хлорит 2.5 %, ОВ 0.4 %, углистое в-во 1 %
07-5	Гор. 800 м, 2.2-2.3 м	Известняк глинистый, слоистый	Кальцит, арагонит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 83-84 %, пирит до 5 %, бёмит 2.5 %, хлорит 2.5 %, ОВ 0.3 %, углистое в-во 1 %
7-6	Гор. 800 м, 2.5 м	Известняк тёмно-серый массивный, пиритизированный	Кальцит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 80-81 %, пирит 1 %, бёмит 5 %, хлорит 5 %, углистое в-во 2-2.5 %
07-7	Гор. 800 м, 3.4-3.5 м	Мергель тёмно-серый с обилием гумуса	Кальцит, доломит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 71-72 %, пирит 5 %, бёмит 5 %, хлорит 5 %, ОВ 0.5 %, углистое в-во 3.5 %
07-8	Гор. 800 м, 3.9 м	Мергель тёмно-серый неяснослоистый с углефицированными растительными остатками	Кальцит, доломит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 56-57 %, пирит 5-10 %, бёмит 5-10 %, хлорит 5-10 %, ОВ 0.5 %, углистое в-во 1-2 %
07-9	Гор. 800 м, 4.2 м	Известняк тёмно-серый массивный	Кальцит, доломит, пирит, бёмит, хлорит	Кальцит 82-83 %, пирит 1 %, бёмит 5 %, хлорит 5 %, ОВ 0.2 %, углистое в-во 1 %

Примечание: анализы выполнены в лаборатории ФХМИ ИГТ УрО РАН (операторы О.Л. Галахова, В.Г. Петрищева).

* ОВ – органическое вещество, соответствует тонкорассеянной органике, сгорающей при температурах 200-400 °С;

** – углистое вещество, может быть представлено битумами, углефицированными растительными остатками, выгорает при температурах 400-600 °С.

Для диагностики бёмита оптические методы имеют ограниченное значение. Авторы работали с образцами боксита, сложенного исключительно скрытокристаллическим бёмитом и частично скрытокристаллическим диаспором. Рентгеноструктурные исследования образцов были выполнены на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в лаборатории ФХМИ Института геологии и геохимии УрО РАН. На дифрактограмме образца красного немаркого боксита (месторождение Красная Шапочка) хорошо выражены характерные для бёмита пики базального отражения: 6.11; 3.16; 2.35; 1.86 Å (оператор О.Л. Галахова).

Электронно-микроскопические снимки поверхности образца этого же боксита выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) в Институте геологии и геохимии УрО РАН (оператор С.П. Главатских). При увеличении $\times 110$ хорошо заметна неоднородность боксита, состоящего из основной серой массы, мелких бобовин и чёрного углеродистого вещества (рис. 4а). Более светлые бобовины по составу более железистые. При увеличении $\times 4000$ различима хлопьевидная поверхность образца, на которой местами просматриваются табличатые кристаллы размером менее 1 мкм (рис. 4б). С помощью ЭДС-спектрометра Inca Energy 450 был определён их элементный состав: преобладает алюминий, в незначительных количествах присутствуют железо, титан и углерод. Обычно аутигенные кристаллы бё-

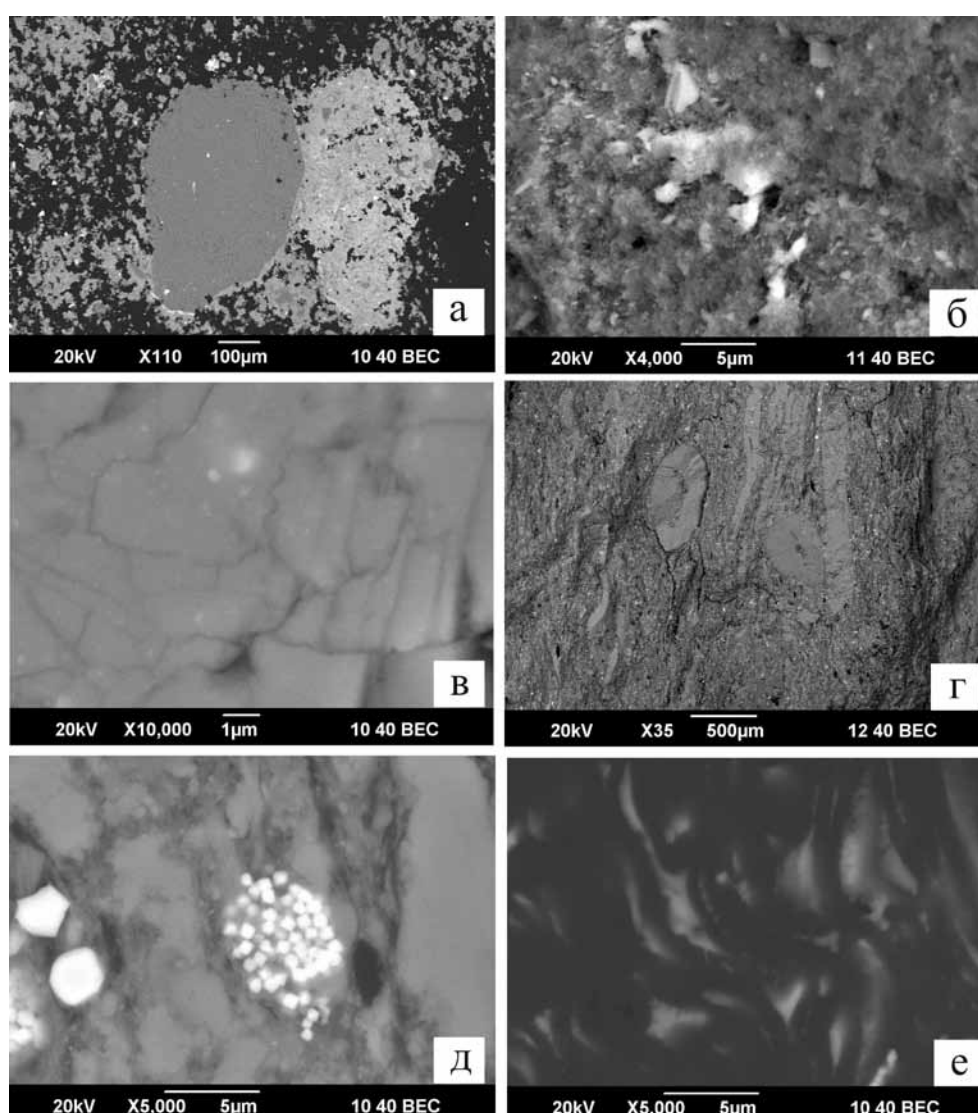


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности немаркового боксита (месторождение Красная Шапочка) и бёмитсодержащих известняков надрудной толщи (месторождение Новокальинское): а – поверхность бёмитового боксита с бобовинами в серой основной массе и рассеянное чёрное углеродистое вещество; б – хлопьевидная поверхность образца бёмитового боксита; в – поверхность раскристаллизации алюмогеля в бёмитовом боксите; г – основная кальцитовая масса с углеродистым веществом, обломками фауны и литокластами в надрудном известняке (обр. 07-8); д – тонкодисперсное углеродистое вещество между зёрнами кальцита, в центре снимка – скопление кристаллов пирита (белое), обр. 07-1; е – хлопьевидные выделения глинозёристо-кремнистого вещества (серое) в углеродистой массе (чёрное), обр. 07-1.

мита в карстовых бокситах имеют форму бочонка или ромбоэдра [6]. По данным [10], в Южно-Тиманских каменноугольных бокситах наряду с преобладающим скрытокристаллическим бёмитом встречаются кристаллы до 20 мкм, заполняющие поры и трещины. При съёмке одной из бобовин немаркого боксита при увеличении $\times 10000$ видна поверхность раскристаллизации алюмогеля (рис. 4 в).

На электронно-микроскопических снимках поверхности образца известняка 07-8 (рис. 4 г) при увеличении $\times 35$ заметна основная кальцитовая масса, углеродистое вещество (чёрное), обломки фауны и известняка. При увеличении до $\times 5000$ хорошо видно, что тонкодисперсное углеродисто-глинистое вещество находится между зёрнами кальцита основной массы, их размер ~ 5 мкм (рис. 4 д). В элементном составе тонкодисперсного вещества доминируют алюминий и углерод. На электронно-микроскопическом снимке с увеличением $\times 5000$ чёрной углеродистой массы видна её неоднородность (рис. 4 е). В незначительных количествах в ней присутствуют железо, кремний и титан, в крайне малых – фосфор, сера и хлор.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показывают, что скопления скрытокристаллического бёмита в известняках надрудной толщи находятся в основной массе в промежутках между обломками известняков или органогенного детрита. Они не выполняют трещины и не замещают карбонатное вещество, в отличие от подстилающих бокситовые залежи известняков, где широко развита т.н. бокситовая брекчия, образовавшаяся за счёт вторичных процессов растворения и переотложения боксита. Судя по наличию в трещинах бокситов СУБРа органических веществ – конденсированной ароматики, не исключено гидротермальное воздействие на бокситы с температурами 350–400 °С в стадии литогенеза [13]. Вероятно, в это время сформировалась подрудная брекчия. В вышележащих мергелях также обнаружены конденсированные ароматические органические вещества с изолированными бензольными ядрами [13]. Они были внесены при гидротермальных процессах, которые, вероятно, проявились после накопления бокситов и вышележащих карбонатных пород. Кроме того, в шлифах известняков Новокальинского месторождения обнаружены обломки базальтов, в шлифах Черёмуховского месторождения – обломки кварца. Дополнительные исследования вещественного состава пород показали присутствие кальцита, доломита, бёмита, каолинита, слюды, хлорита, пирита, кварца, полевых шпатов, органического вещества [2]. Общее содержание нерастворимого остатка составило 24–53 %, в т.ч. 2–8 % аутигенного пирита.

Таким образом, бёмит попал в карбонатные породы в период седиментогенеза в морской обстановке, скорее всего, в виде тонкодисперсных коллоидных частиц размером от 0.1 до 1–2 мкм – одной из главных форм миграции алюминия в растворах [14]. Частицы осаждались в виде алюмогеля, в результате он оказался «запечатанным» в основной массе известняков или мергелей вместе с другими аллотигенными минералами и углеродистым веществом. В данном случае карбонатные породы могли играть роль как осадителя-коагулянта, так и механических ловушек. В качестве осадителей-коагулянтов также могут выступать сульфат-ионы и другие многозарядные анионы типа фосфатов [14]. Это объясняет, почему количество скрытокристаллического бёмита в надрудной толще увеличивается в прослоях с высокими содержаниями органического вещества и глинистых примесей (обр. 07-1 и 07-8, табл. 1). В этих же прослоях, очевидно, увеличивается и количество соединений серы и фосфора, которые, по данным [13], вместе с органическим веществом сапропелевого типа присутствуют в надрудных толщах известняков СУБРа. Ранее значительные содержания бёмита и каолинита были обнаружены в надрудных известняках и мергелях карпинского горизонта Кальинского месторождения бокситов. Совместное содержание бёмита и каолинита там составило 16–21 % при преобладании бёмита [3].

Авторы сделали вывод, что образование рудовмещающих известняков СУБРа шло в условиях мелководной морской лагуны, сообщающейся с открытым морским бассейном. Это сообщение периодически ослабевало, что способствовало образованию своеобразной ловушки для обломков терригенных пород (в частности, базальтов) и коллоидных частиц алюминия. Вероятно, в момент бокситообразования преобладало поступление коллоидных форм. Ослабление этого процесса происходило постепенно, поэтому алюмогели присутствуют и в самих бокситах, и в надрудных известняках.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 09-05-00344.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анфимов А.Л. Морские бокситы СУБРа // Актуальные вопросы литологии: Матер. VIII Уральского литологич. совещ. Екатеринбург: Изд-во ИГТ УрО РАН, 2010. С. 21–23.
2. Анфимов А.Л. Литолого-фациальные особенности мергелей и известняков кровли залежей бокситов Североуральского района // Ежегодник-2009. Екатеринбург: Изд-во ИГТ УрО РАН, 2010. С. 62–66.
3. Анфимов А.Л. Вещественный состав и некоторые фациальные особенности глинисто-карбонатных

- пород в кровле бокситов СУБРа // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Матер. V Всерос. литологич. совещ. Т. 1. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2008. С. 27-29.
4. Анфимов Л.В., Огородников О.Н. Литогенетические типы пород среднего девона Черёмуховского месторождения бокситов на Северном Урале // Геосинклинальные бокситоносные отложения Урала. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1979. С. 18-28.
 5. Анцыгин Н.Я. Путеводитель геологической экскурсии по девонским отложениям Североуральского района / Ред. Б.И. Чувазов. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2003. С. 15-19.
 6. Бардоши Д. Карстовые бокситы. М: Мир, 1981. 450 с.
 7. Бенеславский С.И. Минералогия осадочных бокситов // Бокситы и их минералогия и генезис. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 7-52.
 8. Блюман Б.А. Коры выветривания в Мировом океане. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2008. 280 с.
 9. Большун Г.А., Фёдоров Н.В. Закономерности строения бокситоносной формации восточного склона Северного Урала // Геосинклинальные бокситоносные отложения Урала. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1979. С. 29-42.
 10. Гуляницкий Ю.А. Бокситовые и высокоглинозёмистые глины и минералогия пород Ю. Тимана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1969. № 4. С. 95-105.
 11. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. М: Мир, 1966. 405 с.
 12. Огородников О.Н. К вопросу о девонских корах выветривания в районе Североуральского бокситового бассейна // Бокситы и бокситоносные отложения Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 70-74.
 13. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А. Органическое вещество бокситоносных формаций Северного Урала // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Пермь: Изд-во ПГУ, 2007. С. 349-356.
 14. Матвеева Л.А., Неклюдова Е.А., Рождественская З.С. Высокодисперсные и коллоидные соединения $Al(OH)_3$ и значение их в миграции алюминия // Бокситы и другие руды алюминиевой промышленности. М.: Наука, 1988. С. 130-143.
 15. Уилсон Дж.Л. Карбонатные фации в геологической истории. М.: Недра, 1980. 465 с.
 16. Шнейдер Б.А., Ширшова Д.И. Литологические особенности девонской бокситовмещающей толщи Черёмуховского месторождения и их палеорекоgnитивное значение // Геосинклинальные бокситоносные отложения Урала. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1979. С. 3-17.

КИАНИТ БОЛЬШИХ КЕЙВ КАК КОМПЛЕКСНОЕ НЕТРАДИЦИОННОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Войтеховский Ю.Л.¹, Нерадовский Ю.Н.¹, Гришин Н.Н.², Гершенкоп А.Ш.³

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru; nerad@geoksc.apatity.ru

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты, grishin@chemy.kolasc.net.ru

³ Горный институт КНЦ РАН, Апатиты

KYANITE OF THE BOL'SHIYE KEIVY AS A COMPLEX NON-TRADITIONAL RAW MATERIAL FOR THE ALUMINA PRODUCTION

Voytekhevsky Yu.L.¹, Neradovsky Yu.N.¹, Grishin N.N.², Gershenkop A.S.³

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, woyt@geoksc.apatity.ru; nerad@geoksc.apatity.ru

² Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Substances KSC RAS,

Apatity, grishin@chemy.kolasc.net.ru

³ Mining Institute KSC RAS, Apatity

The article discusses the potential of giant kyanite deposits of the Bol'shiye Keivy on the Kola Peninsula as a source for complex raw materials containing great amounts of nickel sulphide and cobalt with gold, titanium minerals (ilmenite and rutile), graphite, rare metals and earths. It is shown that resources of the deposits may be doubled with staurolite. The latter is a deposit of fluxes for metallurgic industry alternative to fluorite. As an example, general characteristics of the New Shuurrta kyanite deposit have been provided. The latest results in the technology of enrichment and technological processing of kyanite have been highlighted.

Россия – один из мировых лидеров в производстве алюминия, но обеспеченность металлургических заводов отечественным глинозёмом удовлетворяется на 45 %, остальной ввозится из-за рубежа. Главная проблема алюминиевой отрасли России – дефицит бокситов высокого качества. Их ресурсы невелики,

значительная часть находится на больших глубинах. Вероятность обнаружения месторождений высококачественных бокситов на земной поверхности чрезвычайно мала. Кроме бокситов, для производства глинозёма в России используется низкокачественное алюминиевое сырьё – нефелиновые руды (уртиты) и нефелиновые концентраты из хвостов флотации апатит-нефелиновых руд. По состоянию на 2008 г. добыча бокситов в России составила 5.5 млн. т, а нефелиновых руд – 30 млн. т. Производство глинозёма из этого сырья составило в целом 3.3 млн. (Режим доступа: : <http://www.mineral.ru/...>). Согласно этим данным, извлечение глинозёма из всех типов алюминиевых руд составило в 2008 г. лишь 34 %. Низкое качество используемого в России собственного сырья для производства глинозёма ведёт к огромным затратам электроэнергии и вызывает необходимость кардинального решения проблемы. Учитывая высокий уровень технологии комплексной переработки и практически неограниченные запасы нефелина, в ближайшей перспективе он останется важным сырьём для производства алюминия. Вместе с тем, альтернативой бокситам и многим видам небокситового алюминиевого сырья могут быть кианитовые руды с высоким содержанием глинозёма (рис. 1), заслуживающие внимания в первую очередь (Римкевич и др., 2006).

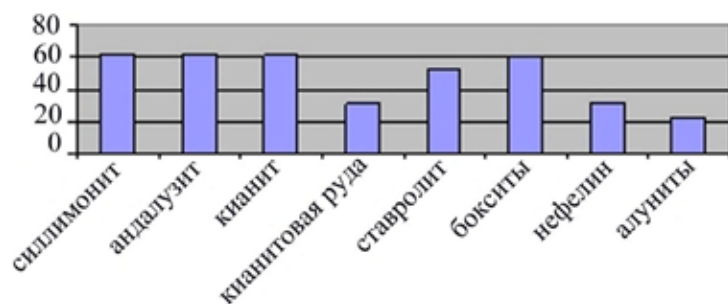


Рис. 1. Содержание Al_2O_3 в высокоглинозёмистых минералах и в сырье, используемом для получения Al , %.

используется и в литейном производстве. Он содержит 63 % Al_2O_3 (рис. 1), что стимулирует попытки его применения в глинозёмной промышленности. Из-за крайне низкого кремневого модуля (< 2) и отсутствия щелочей, эффективных промышленных технологий его переработки на глинозём пока нет. Лабораторными исследованиями ВАМИ показана принципиальная возможность получения глинозёма

Минералы группы дистена, в частности, кианит, представляют собой ценное минеральное сырьё. Широкое применение он может найти в цветной металлургии. Кианит, как силлиманит и андалузит, является высокоглинозёмистым сырьём для производства высококачественных огнеупоров, применяемых в керамической, стекольной, цементной промышленности, в чёрной и цветной металлургии, для производства специальных изоляторов, свечей, тиглей и т. п. Кианит



Рис. 2. Географическое положение Кейвской провинции высокоглинозёмистых сланцев.

из кианита электротермическим методом, но такой процесс слишком энергоёмок. В то же время, разработана технология получения из кианита кремний-алюминиевых сплавов типа силумина. Эффективность производства силумина возрастёт в сравнении с синтетическим методом, если оно будет основано на кианитовом концентрате. В настоящее время ведутся поиски новых способов производства силумина из кианитового концентрата, которые позволили бы отказаться от глинозёма и электролитического алюминия. Это цинковый и фильтрационный способы, а также плазменный метод, с помощью которых можно восстанавливать алюминий до чистого металла непосредственно из концентрата.

Для промышленного использования кианита, силлиманита и андалузита важно их поведение при нагревании и температура перехода в муллит. Для производства муллита наиболее пригоден кианит, из трёх полиморфных модификаций имеющий наименьшую температуру муллитообразования. При этом он увеличивается в объёме на 18 %. Поведение при нагревании определяет подход к выбору кианита как огнеупора. В этом качестве он широко используется во всём мире, в т.ч. Скандинавскими странами – здесь около 90 % кианита применяется в огнеупорной промышленности. В незначительных количествах он потребляется при производстве керамики и стекла. В России кианит используется незначительно при производстве огнеупорных материалов в различных отраслях промышленности: авиационной, строительной, металлургической и др. Но в основном для производства огнеупорных материалов применяется технический глинозём, получаемый из бокситов.

В Европейской части РФ имеются уникальные ресурсы небокситовых руд, представленные кианитовыми сланцами Б. Кейв. Месторождения Кейвской группы расположены в северо-восточной части Кольского п-ова (рис. 2).

Высокоглинозёмистые сланцы представляют собой метаморфизованные осадки архейского возраста. Сланцы смяты в синклиналичную структуру протяжённостью около 200 км. Мощность продуктивной серии до 1 км. В её пределах выделяются три свиты и семь пачек. В наиболее высокоглинозёмистой пачке Б мощностью 25-340 м выявлено 27 месторождений кианита: Воргельурта, Тавурта, Тяпш-Манюк, Червурта, Большой Ров, Безымянная, Кырпурта, Ягельурта, Шуурурта и др. (рис. 3). Кианит и другие высокоглинозёмистые минералы присутствуют и в других пачках, что может обеспечить значительное расширение ресурсов. В настоящее время Б. Кейвы представляют крупнейшую в мире провинцию высокоглинозёмистого сырья. В кейвских сланцах сосредоточено более 90 % разведанных запасов кианитовых руд России. Запасы руды до глубины 100 м составляют 966 млн. т, ресурсы – 11 млрд. т. Запасы кианита – 338 млн. т, ресурсы – 2 млрд. т. Благоприятные условия залегания рудных тел позволяют отрабатывать их открытым способом при высоких технико-экономических показателях (Бельков и др., 1974).

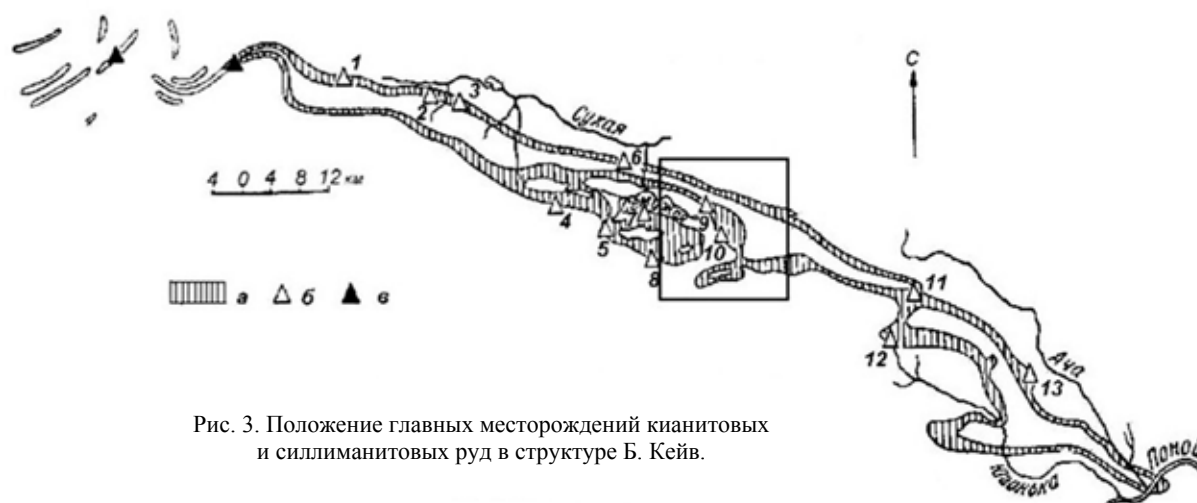


Рис. 3. Положение главных месторождений кианитовых и силлиманитовых руд в структуре Б. Кейв.

a – кианитовые и ставролит-кианитовые сланцы пачки Б; *б* – месторождения кианита; *в* – месторождения силлиманита (на западных Кейвах). Месторождения: 1 – Воргельурта; 2 – Тавурта; 3 – Тяпшманюк; 4 – Червурта; 5 – Большой Ров; 6 – Безымянная; 7 – Кырпурта; 8 – Ягельурта; 9 – Шуурурта; 10 – Восточная Шуурурта (район месторождения отмечен квадратом); 11 – Кайпурта; 12 – Нусса; 13 – Манюк.

Минеральный состав кианитовых сланцев: главные – кианит, кварц; второстепенные – мусковит, плагиоклаз, ставролит, цинксодежащий ставролит, графит, диксит, пирротин, пирит, рутил, ильменит; аксессуарные – халькопирит, пентландит, виоларит, магнетит, молибденит, галенит, сфалерит, золото, ма-

кинавит, халькозин, лимонит, гематит, биотит, хлорит, гранат, клиноцоизит, апатит, циркон, ортит, монацит, хатонит, титанит, флюорит. Химический состав кианитовых сланцев (%): SiO_2 58.47-61.58; Al_2O_3 28.83-35.76; TiO_2 0.66-2.28; Fe_2O_3 0.07-2.28; FeO 0.20-1.07; CaO 0.18-0.74; MgO 0.08-0.50; S 0.01-0.68; P_2O_5 0.12-0.26; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 1.0-2.21.

Существенных различий в составе кианитовых руд разных месторождений не наблюдается, отмечается обогащение Al_2O_3 в месторождениях с преобладанием конкреционных руд, что соответствует повышенной концентрации в них кианита. Игольчатые руды в отличие от конкреционных беднее глинозёмом, но содержат больше щелочей, а конкреционные обогащены железом и графитом (Бельков, 1963, 1981). Заметим, что примеси железа и титана связаны со ставролитом, ильменитом и рутилом, которые при обогащении удаляются (Алексеев, 1976).

Текстуры кианитовых руд. Особенностью кейвских месторождений кианита является значительное изменение текстур руд в разных месторождениях. Последняя играет существенную роль для выбора метода обогащения. Вслед за И.В. Бельковым (1963) выделяют три основных типа руд. К первому относятся волокнисто-игольчатые руды, в которых кианит присутствует в виде радиально- и сноповидно-лучистых агрегатов (рис. 4). Второй тип – параморфические руды, в которых кианит имеет вид игольчатых и призматических кристаллов (рис. 5). Третий тип – конкреционные руды, в которых кианит представлен эллипсоидными или шаровидными конкрециями (рис. 6). Некоторые месторождения представлены смешанными рудами. Роль разных типов руд в формировании месторождений неодинакова. Наибольший объём составляют волокнисто-игольчатые руды (61.9 %), менее развиты параморфические (35.7 %) и конкреционные руды (2.4 %).



Рис. 4. Волокнисто-игольчатая руда.

зиях с получением зернистых кианитовых концентратов и флотацию кианита из отсеков и промежуточных продуктов обогащения.

Волокнисто-игольчатые, радиально-лучистые и параморфические руды имеют мелкую вкрапленность кианита во вмещающей породе в виде не крупных игольчатых кристаллов, призм или игольчато-лучистых скоплений, хаотически рассеянных в породе. Для раскрытия кианита необходимо измельчение руды. Такие руды целесообразно обогащать флотацией. Гравитационные процессы обогащения для них неприменимы из-за отсутствия хорошо выраженных обособлений кианита, а поэтому и небольшой разницы в удельных весах между полезным минералом и пустой породой.

Смешанные руды содержат крупно- и мелковкрапленные агрегаты кианита. Такие руды можно обогащать флотацией, но наиболее экономичной технологией может стать технология с предварительным обогащением в тяжёлых суспензиях с це-

Обогащение руды каждого типа требует специальной технологии (Алексеев и др., 1966, Алексеев, 1974). Конкреционные руды относятся к крупновкрапленным и являются наиболее важными для промышленности. Из них можно извлекать зернистые агрегаты плотного кианита, необходимые для производства огнеупоров и электротехнического силумина, поскольку они изначально содержат крупные богатые сростки кианита, в которых находится небольшое количество вредных примесей – железа и титана. Наиболее рациональной технологией обогащения таких руд является гравитационно-флотационная, включающая обогащение в тяжёлых суспен-

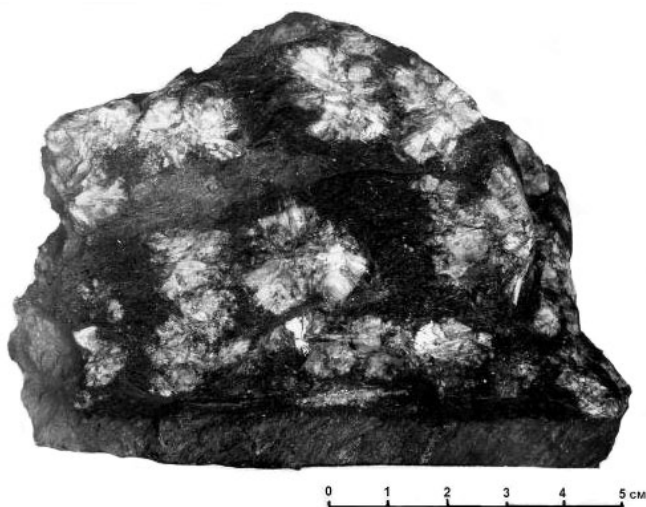


Рис. 5. Параморфическая руда.



Рис. 6. Конкреционная руда. Светлое – кианит, тёмное – кварц.

лью отброса части пустой породы в отвал. Полученную тяжёлую фракцию, в которой основная масса кианита присутствует в виде сростков с пустой породой, и мелкие классы руды – так называемые отсевы – можно дообогащать флотацией с получением готовых кианитовых концентратов. Разработанная «Механобром» и КФ АН СССР гравитационно-флотационно-магнитная схема обогащения крупноконкреционной кианитовой руды месторождения Н. Шуурурта, проверенная в опытно-промышленных условиях на заводе «Сибэлектросталь», обеспечивает получение кианитовых концентратов с содержанием 56-57 % Al_2O_3 , около 40 % SiO_2 и 0.6 % FeO (Алексеев и др., 1966; Бельков и др., 1974; Алексеев, 1976).

В 1971 г. ВАМИ совместно с другими организациями составлен технико-экономический доклад «О промышленном использовании кианитов Кейвских месторождений». В нём сделан вывод о том, что на базе этих месторождений целесообразно организовать производство кианитового концентрата для получения из него высокоглинозёмистых огнеупоров и алюминиевых сплавов. Мощность Кейвского ГОКа могла составить около 3.2 млн. т руды с выпуском 1 млн. т кианитового концентрата, из которого 650 тыс. т

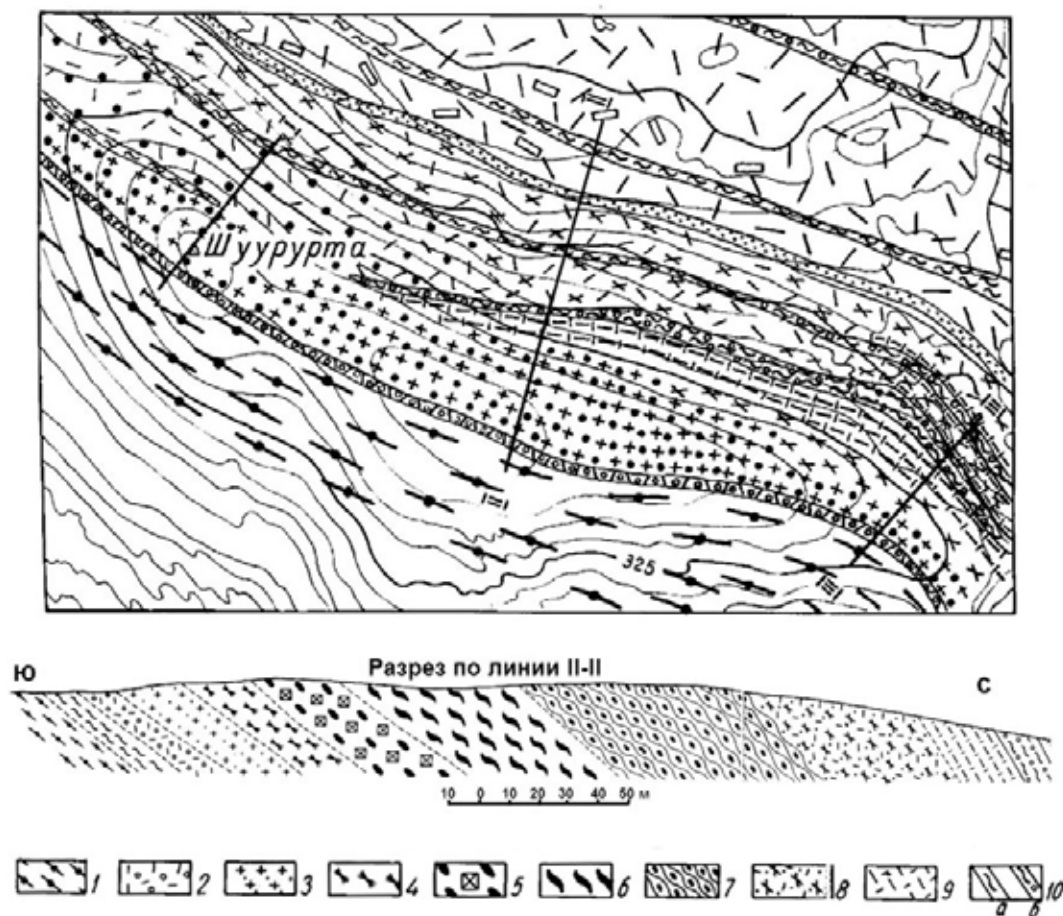


Рис. 7. Геологическая схема месторождения Н. Шуурурта (Бельков, 1963). 1. Гранат-биотитовые гнейсы. 2. Сланцы пачки А. 3-7. Кианитовые сланцы: 3. Мелкоконтрекционно-параморфические, 4. Агрегатно-волокнистые, 5. Конкреционно-параморфические, 6. Крупноконтрекционные, 7. Мелкоконтрекционные. 8. Ставролитовые порфиروبластические сланцы. 9. Ставролит-кианитовые порфиروبластические сланцы. 10. Амфиболиты: а – полевошпатовые, б – гранат-полевошпатовые.

предусматривалось для производства высокоглинозёмистых огнеупоров и 350 тыс. т – алюминиевых сплавов. Основными препятствиями для освоения кейвских месторождений считаются удалённость от транспортных магистралей и потребителей, а также отсутствие источников электроэнергии. В настоящее время ситуация меняется в положительную сторону. Во-первых, на побережье Баренцева моря, в 70 км от карьера Н. Шуурурта, в п. Гремиха после ликвидации военной базы освобожден незамерзающий морской порт (рис. 2). Во-вторых, в связи с освоением Штокмановского газоконденсатного месторождения появляется возможность строительства тепловой станции на природном газе.

Геологическое строение месторождения Н. Шуурурта. Месторождение Н. Шуурурта расположено в центральной части Б. Кейв напротив п. Гремиха на побережье Баренцева моря. Это наиболее крупное месторождение с широким развитием богатых крупноконкреционных руд. Оно является одним из самых перспективных по размерам и изученности. Здесь проведено детальное технологическое изучение обогатимости руд, месторождение рекомендовано к первоочередному освоению. Залежь кианитовых сланцев представлена тремя разновидностями, залегающими пластами (снизу вверх): параморфическими кианитовыми рудами со средней мощностью 35 м; крупноконкреционными кианитовыми рудами со средней мощностью 105 м, мелкоконкреционными кианитовыми сланцами со средней мощностью 25 м. Простираение залежи субширотное, падение к северу под углом 35-40°. Размеры залежи: длина около 6 км, ширина до 300 м. Рудное тело выходит на поверхность и прослежено до глубины 300 м (рис. 7). Ресурсы руды оцениваются в 1 млрд. т при содержании кианита 41.5 % (Бельков и др., 1974). Таким образом, имеются благоприятные условия отработки месторождения открытым способом.

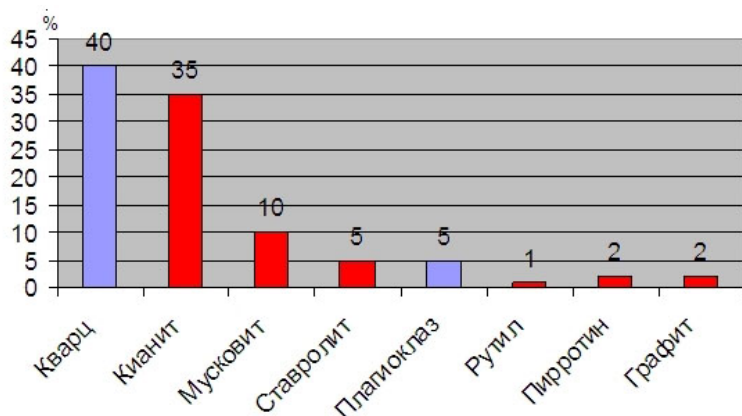


Рис. 8. Содержание главных минералов кианитовых руд.

фиды – пирротин, пентландит и халькопирит; графит (рис. 8), а также минералы редких металлов и редких земель – возможные источники дополнительных полезных компонентов кианитовых руд, повышающие их значение как комплексного сырья. Вместе с тем, и главные породообразующие минералы кианитовых сланцев – кварц и мусковит – могут успешно выделяться в отдельные продукты, что позволяет предполагать возможность почти безотходной технологии использования кианитовых руд Б. Кейв (рис. 8).

Следует иметь в виду, что в конкреционных кианитовых рудах месторождения Н. Шуурурта выделяют четыре компонента: кианитовые конкреции и параморфозы, кварцевый субстрат и прожилки (рис. 9, табл. 1). Из этих данных следует, что 50 % объёма руды не содержит кианита, а границы между кианитовыми и «пустыми» фазами контрастные.

Технология обогащения кианитовых руд месторождения Н. Шуурурта. Технологические исследования обо-

Общая характеристика руд.

Геохимической особенностью кейвских сланцев является сочетание глинозёма с углеродом, серой, титаном, редкими и редкоземельными элементами, золотом (Бельков, 1963; Бельков и др., 1974; Бельков, 1981; Нерадовский и др., 2008). Хотя специализация кейвских руд определяется кианитом, дополнительно выявленные черты металлоносности заслуживают специального изучения. Наибольший интерес представляют акцессории: оксиды титана – рутил и ильменит; сульфиды



Рис. 9. Текстура руды месторождения Н. Шуурурта: 1 – конкреции, 2 – параморфозы, 3 – субстрат, 4 – кварцевые прожилки.

гатимости руд выполнены на ряде типичных месторождений, но наиболее основательные исследования проведены с рудами месторождения Н. Шуурурта (Алексеев, 1976), поскольку здесь заложен карьер и отобрано несколько крупных технологических проб. Лабораторные исследования выполнены на конкреционной руде (рис. 6, 9), средний состав которой (%): Al_2O_3 32.53, TiO_2 0.98, Fe_2O_3 1.12, K_2O 0.94, SiO_2 60.68. В чистых разностях конкреционного кианита содержание глинозема высокое и составляет 60.21, вредных примесей – низкое: Fe_2O_3 0.12, TiO_2 0.35. Это соответствует минералогическим данным о составе конкреций (табл. 1).

Таблица 1. Минеральный состав основных компонентов кианитовых руд.

	Конкреции	Параморфозы	Кварцевый субстрат	Кварцевые жилки
Объем, %	40	10	45	5
<i>Содержание минералов</i>				
Кианит	75-97	40-85	0	0
Кварц	1-20	7-50	80-95	85-93
Мусковит	0-3	5-10	1-10	5
Рутил	0,1-2	<1	1-5	1-10
Графит	1-5	<1	3-10	0-1
Сульфиды	<1	<1	<1	ед. зерна

В результате разработана технологическая схема, позволяющая получать качественные кианитовые концентраты (табл. 2), пригодные для использования в различных отраслях народного хозяйства, в первую очередь в алюминиевой промышленности (Алексеев и др., 1966). Флотационная ветвь схемы извлечения кианита из руды месторождения Н. Шуурурта проверена на непрерывно действующей установке производительностью 40 кг/ч. По этой схеме проведены полупромышленные испытания представительной пробы руды месторождения Н. Шуурурта весом 1200 т. на заводе «Сибэлектросталь» в г. Красноярске. Состав руды (%): кианита 38.53, TiO_2 1.03; Fe_2O_3 0.95; S 0.16. Результаты полупромышленных испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты лабораторных исследований обогащения руды месторождения Н. Шуурурта (%).

Концентрат	Выход	Извлечение Al_2O_3	Содержание		
			Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Концентрат из отсевов (5+0 мм)	8.5	17.8	54.99*	1.13	2.69
Концентрат из промпродукта	7.1	16.0	57.63**	0.41	0.85
Концентрат из руды крупностью -16+5 мм	20.5	44.0	56.16***	0.25	0.45

Примечание: Содержание Al_2O_3 на прокаленное вещество (%): * 56.36; ** 58.91; *** 57.86.

В результате испытаний получена опытная партия кианитового концентрата около 170 т для промышленных плавов на силумин на Днепровском алюминиевом заводе. Электротермической плавке было подвергнуто 100 т концентрата. Плавки показали, что этот способ получения силумина и алюминиевых литейных сплавов из кианитового концентрата экономически гораздо более выгоден в сравнении с синтетическим. Кианитовое сырьё позволяет полностью исключить затраты на получение кремния и сократить потребность в электролитическом алюминии. Кроме того, кианитовый концентрат отличается более высоким качеством по сравнению с каолином – содержание 56 % Al_2O_3 вместо 37.5 % при одинаковом содержании оксидов железа и титана (Алексеев, 1974).

Исследования по металлургии кианита. Традиционно кианит используется для получения огнеупоров муллитового ряда. ВАМИ проведены исследования по непосредственному электротермическому получению из кианита алюминиево-кремниевых сплавов. В интервале 1300-1800 °С происходит восстановление SiO_2 в процессе муллитизации кианита, в интервале 1800-1900 °С – свободной SiO_2 , а образование алюминиево-кремниевого сплава начинается выше 1900 °С. При выплавке алюминиево-кремниевых сплавов газами уносится 5-10 % алюминия и кремния (Останин, 1974).

Таблица 3. Суммарные результаты полупромышленных испытаний (%).

Продукты	Выход	Содержание			Извлечение кианитового глинозема
		Al ₂ O ₃ (кианитовый)	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
Концентраты					
Тяжёлой суспензии	20.1	56.7	0.55	0.5	42.1
Флотоконцентрат из отсевов	5.6	50.1	2.1	5.0	10.5
Флотоконцентрат из промпродуктов	7.0	57.5	0.6	0.9	15.0
Общий	35.7	55.3	-	-	67.6
Хвосты					
Тяжёлой суспензии	15.5	8.4	-	-	4.8
Флотация отсевов	20.2	8.3	-	-	6.4
Флотация промпродукта	5.9	15.0	-	-	3.3
Магнитная фракция отсевов	1.0	28.6	-	-	1.1
Магнитная фракция промпродуктов	0.15	35.8	-	-	0.2
Общие хвосты	42.75	9.8	-	-	15.8
Шламы					
Из первичных отсевов	4.6	15.5	-	-	2.7
От флотации отсевов	16.0	14.0	-	-	8.7
От флотации промпродукта	3.95	35.6	-	-	5.2
Общие шламы	24.55	18.1	-	-	16.6
Исходная руда	100.0	26.8	-	-	100.0

Нами рассмотрена термодинамика процессов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ для продуктов муллитизации кианита $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$. Экспериментально показано, что система ведет себя как две формально независимые подсистемы: $\text{SiO}_2 - \text{C}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$. В ней термодинамически наиболее вероятны реакции, приводящие к образованию карбида кремния $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + 9\text{C} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiC} + 6\text{CO}$ с частичным образованием и транспортированием по объёму образца монооксида кремния ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO} + 2\text{CO}$) и последующим образованием карбида кремния при встрече SiO с углеродом. Организация этих процессов в реальных условиях позволила получить высокотермостойкие муллитографитовые огнеупоры (50 теплосмен, 1300 °С – вода).

В системе кианит-углерод предварительный восстановительный обжиг на брикет необходим из технологической целесообразности. В качестве алюмосиликатного компонента использовали кианитовую руду месторождения Н. Шуурурта. Химический состав кианитовой руды (%): Al_2O_3 40.94, SiO_2 53.0, K_2O 1.31, CaO 1.57, TiO_2 1.16, Fe_2O_3 0.58, C 2.33. Гранулометрический состав руды (%): 32 (фр. 2.5-1 мм), 12 (1-0.4), 5 (0.4-0.315), 10 (0.315-0.16), 14 (0.16-0.063), 27 (< 0.063). С целью создания условий, препятствующих прямому контакту зёрен муллита, SiO_2 и Al_2O_3 с углеродом, блокирующих термодинамически наиболее вероятные реакции карбидизации и обеспечивающих свободную диффузию восстановительных газов и газообразных продуктов, образцы не прессовали, а готовили в виде окатышей с добавлением разрыхлителя. В этих условиях в системе преимущественно протекали реакции высокотемпературной диссоциации диоксида кремния на газообразные компоненты (Гришин и др., 2010): (1) $\text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{SiO}(\text{газ}) + \text{O}(\text{газ})$, (2) $2\text{SiO}_2(\text{тв}) = 2\text{SiO}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ})$, (3) $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{газ}) + 0.5\text{O}_2$. Присутствие в системе свободного углерода сдвигало равновесие в сторону образования газообразных продуктов. Определяющая роль SiO в процессе переноса кремнезема подтверждена в специальных экспериментах.

В открытой системе углерод шихты, присутствующий в образце, не принимает участия в восстановлении оксида кремния, свободного или связанного в муллит путём прямого контакта с ним, но сдвигает равновесие реакций (1-3) в сторону образования SiO . Благодаря такому побочному действию углерода, кремнезём в процессе муллитизации кианита эффективно диссоциирует при высокой температуре с образованием газообразного SiO , который диффундирует из объёма образца, унося кремний, восстанавливается и диспропорционирует на углероде засыпки по реакциям $\text{SiO}_\text{г} + 2\text{C}_\text{тв} = \text{SiC}_\text{тв} + \text{CO}_\text{г}$ и $2\text{SiO}_\text{г} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$ с образованием SiC , SiO_2 и Si (Гришин и др., 2010). В условиях псевдооткрытой системы получен концентрат Al_2O_3 (98 %) с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 > 700$. Это прекурсор для получения корундовых огнеупоров, силумина и металлического алюминия.

Перспективы извлечения попутных компонентов. Сульфиды. В кианитовой руде присутствуют селенистый пирротин, пентландит, халькопирит, сфалерит, молибденит и другие сульфиды. Сульфидный концентрат получен электромагнитной сепарацией и флотацией. При переработке руды выделяется 2.1 % сульфидного концентрата от объёма руды. Из магнитной фракции флотацией выделен пирротин с содержанием 85-87 %, общий выход из руды 1.12 % (общее извлечение около 50 %). В пирротине установлены примеси (%): Ni 0.176, Co 0.164; в составе сульфидного концентрата (%): Co 0.09-0.17, Ni 0.11-0.23, Se 0.0005-0.0021, Au 0.18-0.52 г/т и др. (Токарев, Яценко, 1968). Предполагаемый выход сульфидного продукта при данном извлечении – 5 кг на каждую тонну руды. Ресурсы (т): Au > 7000, Ni 34000, Co 26000, Se 260.

Ставролит. Ставролитовый концентрат отделяют при электромагнитной сепарации кианитовых сланцев, поскольку он является вредной примесью (из-за высокого содержания железа) и рассматривается как отходы производства. Среднее содержание в руде 5 %, прогнозные ресурсы в кианитовых рудах более 100 млн. т. Ресурсы ставролита в пачке Г до глубины 200 м более 4.5 млрд. т. Ставролит может быть использован как альтернативный источник применяемых в чёрной металлургии флюсов-разжижителей, а именно – флюорита и боксита (Попова и др., 1992). Технология выплавки стали с применением ставролитового концентрата успешно внедрена на Макеевском металлургическом комбинате. Добавка ставролита увеличивает скорость и степень дисульфурации металла в 1.2-1.5 раза, повышает выход стали и снижает его себестоимость. Ставролитовый концентрат экологически чист, не содержит токсичных, в первую очередь фтористых, и взрывоопасных соединений, не гигроскопичен, имеет ровный гранулометрический состав. Его использование вместо флюорита значительно улучшает экологическую обстановку производства. Ставролит может быть самостоятельным высокоглинозёмистым видом сырья. При положительном решении вопроса перед Мурманской обл. открывается перспектива монопольного обеспечения ставролитовым сырьём металлургических заводов Северо-Запада России. Использование ставролита в качестве нового полезного ископаемого резко увеличивает значение Больших Кейв как источника комплексных руд.

Титановые минералы. Кианитовые руды содержат от 1 до 10 % (в среднем 1-2 %) ильменита и рутила. Особенно высокие концентрации рутила наблюдаются в мусковит-кварцевых жилах, развитых в графит-кварцевом субстрате (рис. 10). Титановые минералы практически не связаны с кианитом, поэтому они

будут оставаться в хвостах обогащения в ассоциации с кварцем и мусковитом. Их ресурсы более 100 млн. т.

Графит. Среднее содержание графита в кианитовой руде около 2 %. В кварц-мусковитовом субстрате содержится 3 % графита, вблизи конкреций и кварцевых жил наблюдается обогащение кварц-мусковитового агрегата графитом до 5 %. Флотацией получен концентрат графита с содержанием 20-25 %. В концентрате установлено присутствие Au 0.025 г/т. Ресурсы более 100 млн. т.

Редкие элементы. Содержание редких элементов Sc, Zr, Hf, Th в кианитовой руде составляет в сумме 0.23-0.25 %, что позволяет оценить их ресурсы в кейвских сланцах в 27-29 млн. т. и рассматривать их как новую

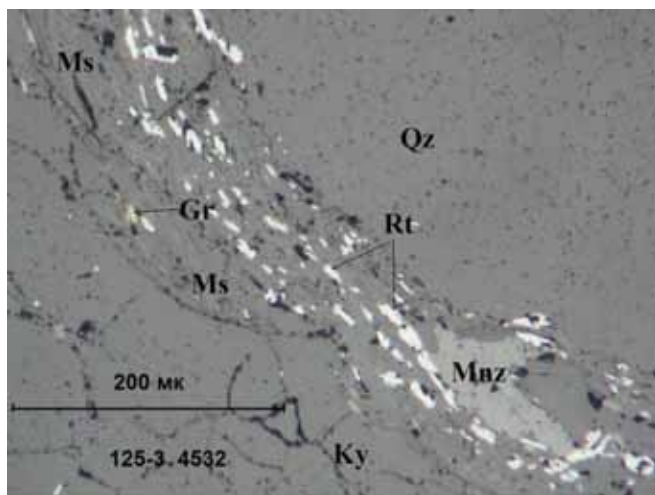


Рис. 10. Кварцевые жилы с рутилом и монацитом.

потенциальную базу редких элементов. Лабораторным методом из крупноконкреционной руды нами был получен черновой концентрат и достигнуто содержание редких элементов 0.37 %. Тем самым доказана возможность получения концентрата редких элементов из рядовых конкреционных кианитовых руд. Дальнейшие исследования позволят определить минеральные фазы и оценить реальный выход редких элементов при комплексном обогащении кианитовой руды.

Редкоземельные элементы. Результаты химических анализов показали, что в конкреционной кианитовой руде содержание РЗЭ варьирует от 0.04 до 0.18 %. Прогнозные ресурсы кианитовых руд до глубины 100 м составляют 11.7 млрд. т. (Бельков и др., 1974), ресурсы РЗЭ – от 4.7 до 21.1 млн. т. По этим показателям Б. Кейвы сопоставимы с крупными месторождениями РЗЭ (Распоряжение МПР..., 2007; Самсонов, Самсонов, www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=385) и превосходят запасы некоторых стран-экспортеров, что позволяет рассматривать их как новую потенциальную базу РЗЭ.

Лабораторным методом из крупноконкреционной руды нами получен черновой концентрат РЗЭ. Достигнуто содержание суммы РЗЭ и иттрия 1.62 %. Результаты анализа свидетельствуют, что концентрирование РЗЭ происходит неравномерно, элементы цериевой группы (от La до Gd) сконцентрировались в 11-13 раз относительно исходной руды, элементы иттриевой группы – в 1.5-8 раз. В 13 раз увеличилась и концентрация Th. Рентгенометрические данные показали присутствие в концентрате монацита. По совокупности минералогических данных можно предполагать, что основным концентратом цериевой группы РЗЭ и Th является монацит. Он ассоциирует с рутилом и цирконом в мусковит-кварцевых жилах (рис. 10). Другие концентраты РЗЭ будут установлены при более детальных исследованиях. Дальнейшие исследования позволят оценить реальный выход РЗЭ при комплексном обогащении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.С. Обогащение кианитовых руд // Освоение минеральных богатств Кольского полуострова. Мурманск: Мурманское кн. изд-во, 1974. С. 191-211.
2. Алексеев В.С. Теория и практика обогащения кианитовых руд. Л.: Наука, 1976. 199 с.
3. Алексеев В.С., Морозов Г.Г., Антоненко Л.Е. Разработка технологии обогащения кианитовых руд Кейвского месторождения. Новые направления в обогащении руд. М.-Л.: Наука, 1966.
4. Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.,-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.
5. Бельков И.В. Кианитовые месторождения // Минеральные месторождения Кольского полуострова / Горбунов Г.И., Бельков И.В., Макиевский С.И. и др. Л.: Наука, 1981. С. 163-177.
6. Бельков И.В., Истомин А.В., Матвеев Б.А. Экономические предпосылки разработки открытым способом месторождения Новая Шууртурта // Теория и практика работы карьеров Заполярья. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1974. С. 14-19.
7. Гришин Н.Н., Белогурова О.А., Иванова А.Г. Обогащение кианита путём карботермического восстановления // Новые огнеупоры. 2010. № 6. С. 11-20.
8. Нерадовский Ю.Н., Войтеховский Ю.Л., Касиков А.Г. и др. Перспективы освоения новых видов минерального сырья Северо-Запада России // Матер. Всерос. конф. «Северные территории России: проблемы и перспективы развития». Архангельск, 23-26 июня 2008 г. Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2008. С. 958-961.
9. Останин Ю.Д. Изучение промежуточных соединений, образующихся при восстановлении кианитового концентрата углеродом // Тр. ВАМИ № 89. Производство алюминия / Останин Ю.Д., Бухбиндер А.И., Баймаков А.Ю. Л.: ВАМИ, 1974. С. 79-85.
10. Попова Б.С., Полуновский Р.М., Кривонос В.П. Ставролит – новый прогрессивный вид горно-металлургического сырья // Тез. докл. VIII съезда ВМО. СПб.: СПГТИ (ТУ), 1992.
11. Распоряжение МПР РФ от 05.06.2007 N 37-р «Об утверждении Методических рекомендаций по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твёрдых полезных ископаемых».
12. Римкевич В.С., Маливицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. и др. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд дальневосточного региона России // Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. № 3. С. 66-74.
13. Самсонов А.Е., Самсонов А.А. // www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=385.
14. Токарев В.А., Ященко А.В. Кейвский селенитный пирротин // Матер. по минералогии Кольского полуострова. Вып. 6. Л.: Наука, 1968. С. 67-69.
15. Режим доступа: <http://www.mineral.ru/Facts/russia/131/279/index.html>.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ПОЯСА ИЛОМАНТСИ, ФИНЛЯНДИЯ

Ермолина О.С., Новосёлов К.А.

Институт минералогии УрО РАН, Миасс, A_lira@rambler.ru

GEOLOGICAL STRUCTURE OF THE WESTERN PART OF THE ILOMANTSI GREENSTONE BELT, FINLAND

Yermolina O.S., Novoselov C.A.

Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, A_lira@rambler.ru

The article highlights the geological composition of the western part of the Archaean Ilomantsi (Kovero) Greenstone Belt promising for gold. Presented are new data on the rock petrography, conditions of metamorphism and ore mineralization. The area under study is characterized by a block structure with dominating crystalline schists in the western part and plagioclase amphibolites in the eastern part. On the border of blocks there are thin

bodies of antigorite serpentinites. The rocks are metamorphosed in the epidote-amphibolite facies of the regional metamorphism. Two types of the ore mineralization to follow present here: the sulphide mineralization in quartz-cericite rocks and the first-discovered nickel and chromite mineralization in serpentinites. Low concentrations of gold are connected with metamorphogenic re-distribution of the matter and close location of the Kovero Belt with the Proterozoic Svecofennian domain.

Архейские зеленокаменные пояса в пределах финского и российского секторов Фенноскандинавского щита привлекают внимание из-за находящихся в них месторождений золота. Целью работы авторов стала характеристика вещественных комплексов и выяснение перспектив золотоносности рассматриваемой площади. В основу исследований легли материалы, полученные в ходе геолого-поисковых работ на золото в пределах сланцевого пояса Коверо, проводимых компанией Mineral Exploration Network (Finland) Ltd. при участии авторов.

По времени формирования Фенноскандинавский щит делится на три домена: архейский, свекофеннский (включая трансскандинавский магматический пояс) и готский [3]. Пояс Иломантси, расположенный в восточной Финляндии в пределах архейского домена, является частью крупной системы зеленокаменных поясов Ялонваара-Хатту-Тулос. Геохимические особенности гранитоидов, некоторых базальтов и вулканокластических осадков кислого и среднего состава в этом поясе свидетельствуют о большой роли коллизионных процессов в его формировании [7, 8]. Западная часть пояса Иломантси (сланцевый пояс Коверо) протягивается в субмеридиональном направлении субпараллельно границе архейского и свекофеннского доменов. Мощность зеленокаменных пород здесь достигает 10 км. Залегание пород пояса подчиняется суб-

меридиональному простиранию с крутым падением на восток, восток-северо-восток (рис. 1). Южная и северная части пояса смещены друг относительно друга дислокацией северо-западного простирания. Ассоциация пород включает кристаллические сланцы, кварц-полевошпатовые сланцы, плагиоклазовые амфиболиты, антигоритовые серпентиниты. Маломощные тела гипербазитов разделяют породы пояса на западный и восточный блоки. В западном доминируют альбит-амфиболовые кристаллические сланцы; в восточном – полнокристаллические плагиоклазовые амфиболиты. Залегание зеленокаменных пород осложняется интрузиями гранитов.

Плагиоклазовые амфиболиты представлены полнокристаллическими мелко- и среднезернистыми разновидностями. Содержание роговой обманки варьирует от 30 до 80 %. Имеются постепенные переходы от почти мономинеральных амфиболитов до гнейсов.

Структура пород порфировластовая. Порфиробласты сложены преимущественно призматическими кристаллами роговой обманки размером от 0.5 до 2.5 мм. В меньшем количестве в породах наблюдается биотит, калиевые минералы представлены плагиоклазом, редко – кварцем. По сравнению с амфиболом биотит образует менее крупные выделения с максимальным размером по удлинению 2 мм. Кварц образует изометричные бесцветные зёрна размером не более 1.2 мм. Плагиоклаз представлен альбит-олигоклазом. Эпизодически в породах встречается розовый гранат, характеризующийся значительным количеством включений. Основная ткань сложена мелкими (порядка 0.01 мм) выделениями вышеуказанных минералов.

Изменения амфиболитов связаны с замещением роговой обманки актинолитом, биотитом, цоизитом и эпидотом. По плагиоклазу, представленному в основном

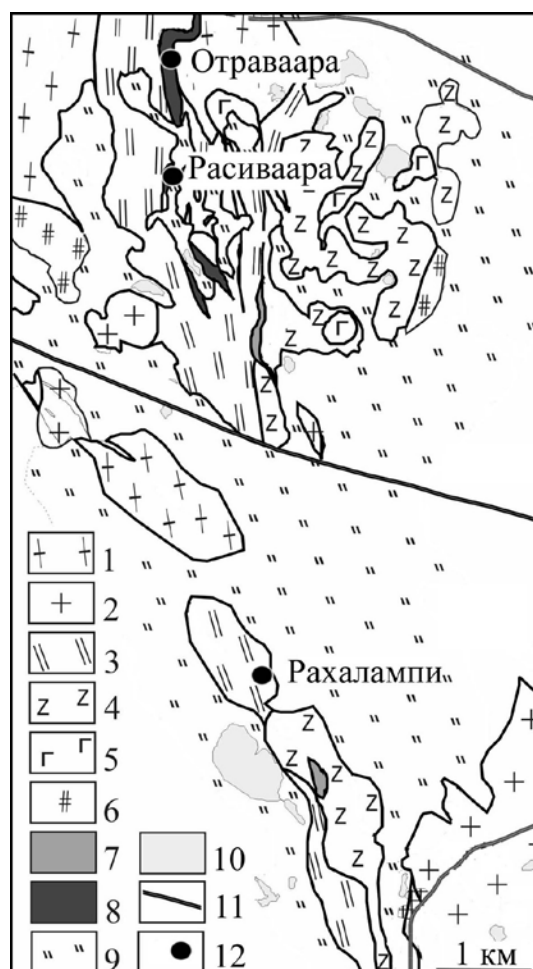


Рис. 1. Геологическое строение сланцевого пояса Коверо (К.А. Новосёлов и др.): 1 – гнейсы; 2 – граниты; 3 – кристаллические плагиоклаз-амфиболовые сланцы; 4 – амфиболиты; 5 – метагабброиды; 6 – кварц-полевошпат-слюдистые сланцы; 7 – серпентиниты; 8 – сульфидная минерализация; 9 – болота; 10 – озёра; 11 – дороги; 12 – рудопроявления.

альбит-олигоклазом, развиваются серицит, цоизит, эпидот. Вдоль кристаллов роговой обманки происходит образование цепочек сфена (или лейкоксена), а избыточное железо уходит на образование магнетита.

Кристаллические плагиоклаз-амфиболовые сланцы сформированы преимущественно нематобластовым агрегатом зелёной роговой обманки, реже актинолита, гранобластовым агрегатом кислого плагиоклаза. Второстепенное значение имеют цоизит, хлорит, биотит, сфен и рудные минералы.

Зёрна плагиоклаза короткопризматические, равномерно распределены по объёму пород. Их размер варьирует от 0.1 до 0.7 мм. Призматические кристаллы роговой обманки размером 0.7-1.8 мм подвержены значительной деформации. Вторичные изменения представлены развитием хлорита в виде пятен, оторочек, клиновидных образований. Во включениях присутствует сфен. Амфибол ряда актинолит-тремолит образует удлинённо призматические до игольчатых выделения размером 0.5-2 мм.

Породы вмещают рассеянную сульфидную минерализацию с пирротинном, реже пиритом, халькопиритом.

Кварц-полевошпат-биотитовые сланцы сложены мелкозернистым кварц-полевошпатовым агрегатом с 15-20 % слюд, среди которых преобладает биотит, реже встречается мусковит, в единичных обособлениях – хлорит. Структура аллотриоморфнозернистая.

С кристаллическими сланцами западного блока ассоциируют сульфидные руды, которые получили развитие в пределах отрабатывавшегося на серу месторождения Отраваара [7], а также рудопроявлений Росиваара и Рахалампи [6, 7] (рис. 1). В южной части участка известно рудопроявление Меласуо. Оруденение серноколчеданное.

Рудная зона, вмещающая колчеданные руды месторождений Отраваара, Росиваара и Рахалампи, прослеживается в субмеридиональном направлении. Сульфидная минерализация ассоциирует с кристаллическими сланцами, сформированными в нижней части зеленокаменного пояса. Главный рудный минерал – пирит. Оруденение сопровождается кварцевыми, кварц-серицитовыми, кварц-серицит-пиритовыми изменениями [7].

Антигоритовые серпентиниты представлены массивными или неяснополосчатыми разностями [2]. К серпентиновым минералам относятся антигорит и бастит. В породах эпизодически наблюдаются игольчатые кристаллы тремолита, пятнистые скопления талька и карбоната. Породы участками несут никелевую и хромитовую минерализацию. Состав соответствует нормальному хромиту с примесями цинка (0.04-0.11 ф. ед.), магния (0.01-0.18 ф. ед.) в позиции железа, алюминия (0.32-0.53 ф. ед.) в позиции хрома.

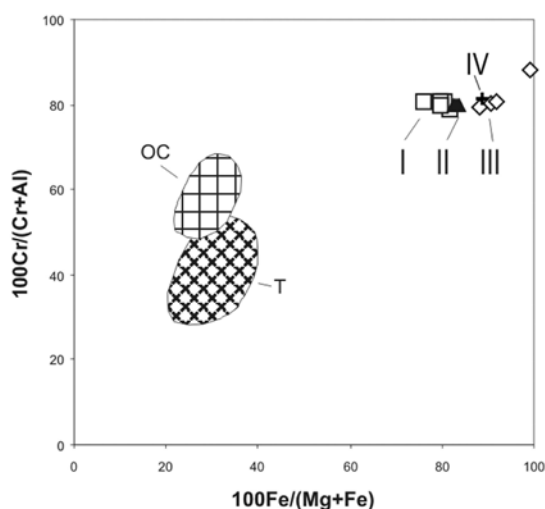


Рис. 2. Соотношение хромистости и железности хромшпинелидов: I – из коматиитов массива Кауниинлампи (Суомуссалми); II – из коматиитов массива Вара (Суомуссалми); III – из серпентинитов западной части пояса Иломантси; IV – из коматиитов Кряжа Ветреный пояс [4]; OC – островодужных склонов глубоководных желобов; T – составы аксессуарных хромшпинелидов из гарцбургитов и лерцолитов Тихого океана [1].

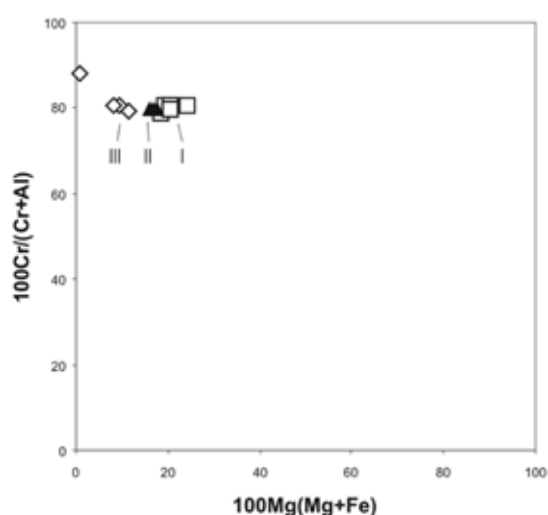


Рис. 3. Соотношение хромистости и магнезиальности хромшпинелидов: I – из коматиитов массива Кауниинлампи; II – из коматиитов массива Вара; III – из серпентинитов западной части пояса Иломантси [6,7]; IV – из коматиитов Кряжа Ветреный пояс [4].

Хромистость, железистость и магнезиальность хромшпинелидов близки аналогичным показателям хромшпинелидов коматиитовых массивов Кауниинлампи и Ваара (зеленокаменный пояс Суомуссалми) (рис. 2, 3). Хромистость постоянна для разных хромитов с небольшими колебаниями в пределах 80 ед. Железистость изменяется от 76 ед. (Кауниинлампи) до 99 ед. (Иломантси). Минимальная магнезиальность составляет 0.76 ед. (Иломантси), максимальная – 20.3 ед. (Кауниинлампи). При увеличении железистости магнезиальность уменьшается. Выделение одного анализа (Иломантси) на фоне общей картины связано с пониженным содержанием магния (0.22 вес. %) и повышенным железа (33.44 вес. %), что объясняется магнетитизацией хромшпинелида.

Вариации содержаний никеля в изученных пробах серпентинитов составляют 0.075-0.170 % и связаны с тонкой вкрапленностью виоларита, пентландита, Ni-содержащего пирротина. Интересной минералогической особенностью является присутствие никельсодержащего сидерита $(\text{Fe}_{0.74}\text{Ni}_{0.26})_{1.00}\text{CO}_3$, который образует вытянутые согласно директивности текстуры породы зернистые агрегаты.

Для оценки условий метаморфизма использован ряд геотермометров (Л.Л. Перчук, Hammarstrom and Zen, Kranidiotis and McLennan, Ravna и др.) [5], основанных на распределении компонентов между равновесными фазами, включая пары амфибол-плагноклаз, амфибол-гранат и амфибол-биотит. Наиболее высокотемпературным (600-700 °C) условиям метаморфизма соответствует парагенезис амфибола и биотита в амфиболите. Температурный диапазон устойчивости плагноклаза и амфибола в кристаллических сланцах лежит ниже изотермы 400 °C, в амфиболитах – в диапазоне 400-450 °C. Изучив распределение магния и железа в сосуществующих амфиболе и гранате в амфибол-мусковитовом гнейсе, авторами определены условия равновесия пары в температурном диапазоне 300-400 °C, значения приближены к изолинии 400 °C.

Таким образом, западная часть зеленокаменного пояса Иломантси (сланцевый пояс Коверо) сложен породами эпидот-амфиболитовой фации регионального метаморфизма: плагноклаз-амфиболовыми, кварц-полевошпат-биотитовыми сланцами, антигритовыми серпентинитами. Металлогеническая специализация пояса Коверо связана с объектами, образование которых происходило одновременно с отложением пород. Низкие концентрации золота на данной территории, возможно, связаны с метаморфогенным перераспределением вещества и пространственной близостью пояса Коверо с протерозойским свекофенским доменом.

Авторы признательны Е.В. Белогуб за ценные замечания. Работы выполнены при поддержке Mineral Exploration Network (Finland), Ltd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дунаев А.Ю., Зайков В.В. Хромшпинелиды Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения в ультрамафитах Главного Уральского разлома. Миасс-Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005.
2. Ермолина. О.С., Новосёлов К.А. Петрографическая характеристика пород западной части зеленокаменного пояса Иломантси, Финляндия // Металлогения древних и современных океанов-2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2010. С. 271-274.
3. Иващенко В.И., Голубев А.И. Генетические типы промышленной золоторудной минерализации Фенноскандинавского щита и перспективы Карельского региона на крупные месторождения золота // Матер. Всерос. конф. Петрозаводск, 12-15 ноября 2007. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2007. С. 147-151.
4. Куликов В.С., Куликова В.В., Бычкова Я.В. Расплавные включения в хромитах кумулатов коматиитовых базальтов Ветреного пояса, ЮВ Фенноскандинавия // Режим доступа: <http://www.minsoc.ru/2008-1-25-0.pdf>.
5. Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 392 с.
6. Режим доступа: <http://en.gtk.fi/index.html>
7. Luukkonen E., Halkoaho T., Hartikainen A. Ita-Suomen arkeoiset alueet – hankkeen (12201 ja 210 5000) toiminta vuosina 1992-2001: Suomussalmen, Hyrynsalmen, Kuhmon, Nurmeksen, Rautavaaran, Valtimon, Lieksan, Ilomantsin, Kiihtelysvaaran, Enon, Kontiolahden, Tohmajarven ja Tupovaaran alueella. 2002. 265 p.
8. Nurmi P., Lestinen P., Niskavaara H. Geochemical characteristics of mesothermal gold deposits in the Fennoscandian shield, and a comparison with selected Canadian and Australian deposits // Geol. Surv. Finland. Bull. 351. 1991. 101 p.

О ВАРИАЦИЯХ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД В РАЙОНЕ У-РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СКАЛЬНОЕ, ЦЕНТРАЛЬНО-КОЛЬСКИЙ МЕГАБЛОК, БАЛТИЙСКИЙ ЩИТ

Ильченко В.Л.¹, Афанасьева Е.Н.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, vadim@geoksc.apatity.ru

² Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Санкт-Петербург, Elena_Afanasieva@vsegei.ru

ON VARIATIONS OF THE ELASTIC PROPERTIES ANISOTROPY OF ROCKS NEAR THE SKAL'NOYE U-LOCALITY, CENTRAL KOLA MEGABLOCK, BALTIC SHIELD

Il'chenko V.L.¹, Afanasieva E.N.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, vadim@geoksc.apatity.ru

² Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Санкт-Петербург, Elena_Afanasieva@vsegei.ru

The elastic properties anisotropy of rocks has been investigated and compared with geochemical and geological-structural data. On this basis analogues of the Archaean rocks of the IV-V suits stripped by SD-3 in the interval of 9.5-10.3 km have been suggested to crop out in the area of the Skal'noye ore locality (Central Kola megablock, Baltic Shield). This may be considered a point to prospect the area for minerals.

Введение. Целью международного проекта МПГК-ЮНЕСКО № 408 [6] (1998-2002 гг.) было сравнение состава, структуры и физических свойств пород, вскрытых Кольской сверхглубокой скважиной (СГ-3) с их аналогами (гомологами) на поверхности. Исследования были важны не только с научной, но и с практической точки зрения, т. к. в нескольких глубинных интервалах архейской части разреза СГ-3 (IV-V толщи [4] – гнейсы с ВКМ и параамфиболиты) были обнаружены близкие к промышленным концентрации рудных полезных ископаемых: Au, Ag, Cu, Mo и др. Эти же элементы разреза СГ-3 отличаются высоким содержанием урана. Керн, извлечённый из глубинных интервалов 9.5-10.3 км отличается относительно низкими показателями анизотропии упругих свойств [4]. Известно также, что рудная минерализация разреза СГ-3 и Печенгского геоблока является разновозрастной и полистадийной [4]. В геологической литературе имеется много сведений о комплексном составе урановых руд [5]. Проблема проекта № 408 осталась нерешённой, поскольку исполнителям так и не удалось прийти к окончательному выводу о том, где именно в обрамлении Печенгской структуры выходят на поверхность аналоги вскрытой СГ-3 архейской части разреза. Продолжение исследований в рамках проекта № 408 остаётся актуальным.

Основанием выбора места проведения работ стало то, что Кольский мегаблок специализирован на уран. Его геохимическая специализация обусловлена сингенетическими накоплениями в интрузивных и метатерригенных породах рудных концентраций и активных их перераспределений с образованием радио-геохимических ореолов [1]. Металлогеническая специализация – формированием 1) рудных концентраций магматогенно-метасоматической природы в связи с очаговым палеозойским щёлочно-ультраосновным магматизмом; 2) объектов в низко-среднетемпературных гидротермально-метасоматических образованиях тектоногенной природы, 3) полигенными рудопроявлениями, предположительно относящимися к типу несогласия [1]. Участок отбора образцов для данной работы был определён тем, что в районе месторождения Скальное выявлено урановое рудопроявление и большое количество проявлений и аномалий, относимых к редкоземельно-торий-урановой рудной формации [7]. В работе сделана попытка решить означенную проблему и сопоставить архейские породы с поверхности с одним из глубинных интервалов разреза СГ-3.

Методика. Отобрано 12 ориентированных образцов с интервалом 50 м. Профиль длиной 550 м проложен от Пароварской дороги [3] в ССЗ направлении параллельно и в непосредственной близости к тектонической границе между Лиинахамарским и Суормусским блоками по горной гряде с характерными формами рельефа типа невысоких «бараньих лбов», перемежающихся мелкими заболоченными озёрами. Горные породы представлены главным образом сильно перемятыми парасланцами, которые испытали позднейшую (и, по-видимому, неоднократную) гидротермальную проработку с образованием мигматитов и жильных тел кварц-полевошпат-слюдистого (плагιοгранитного) состава.

Образцы были исследованы акустополаризационным методом (ультразвуковой аналог оптического поляризационного [2]). По результатам измерений построены круговые диаграммы (акустополариграммы), которые показывают изменение амплитуды пропускаемого сквозь образец кубической формы сигнала

в каждом направлении при параллельных (ВП) и скрещенных (ВС) векторах поляризации источника и приёмника ультразвуковых сдвиговых волн (рис. 1). На основании акустополяриграмм определены пространственные положения элементов (плоскостей) упругой симметрии изученных пород. В соответствии с ними измерены скорости распространения в них ультразвуковых продольных и поперечных волн и вычислены показатели анизотропии упругих свойств для каждого типа волн. Плотность пород определялась методом Архимеда. Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 2.

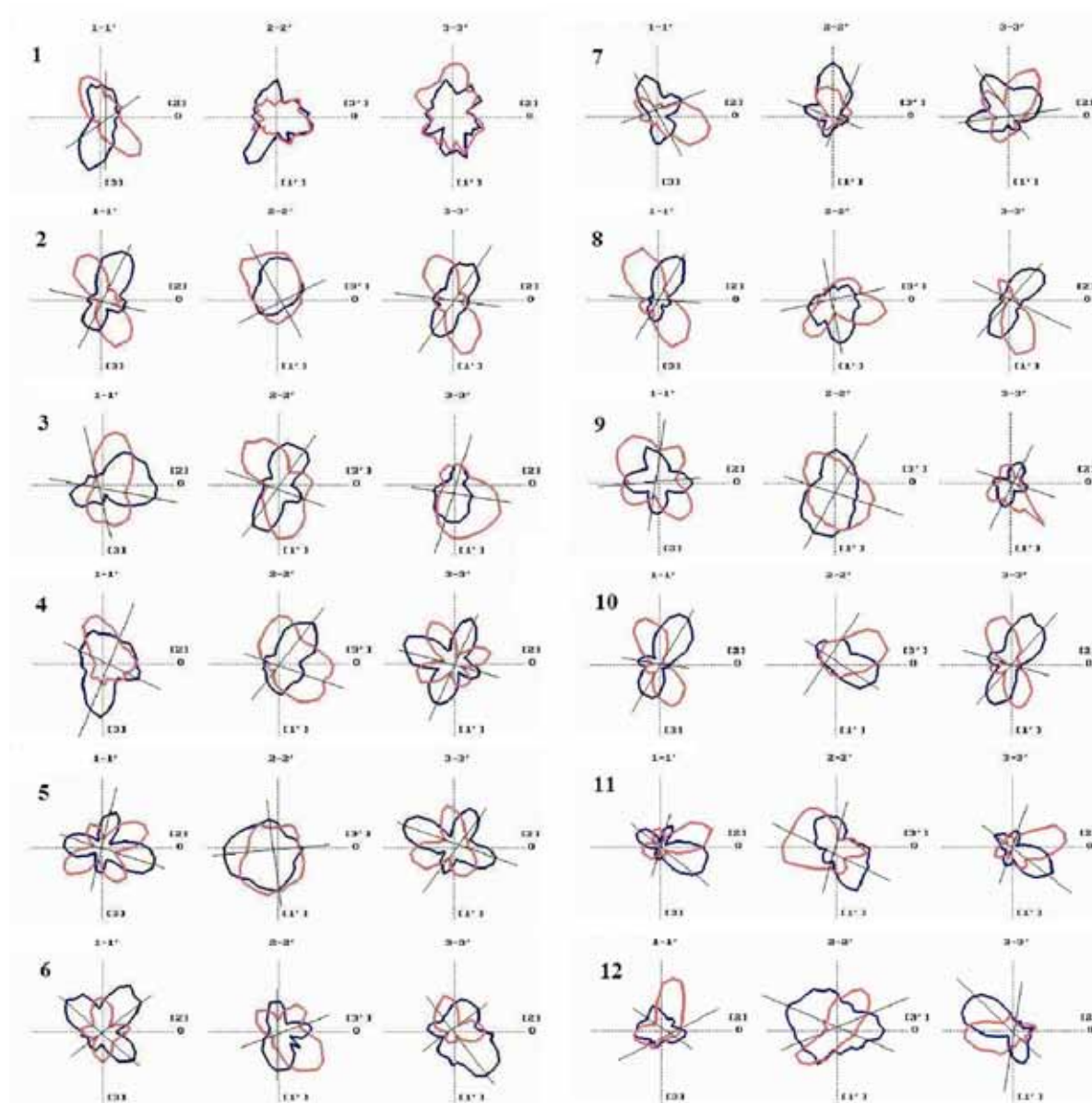


Рис. 1. Акустополяриграммы образцов. Синяя линия – положение ВП, красная – ВС. Цифры слева – номера образцов; в квадратных скобках – ориентировки граней; 1-1', 2-2', 3-3' – направления прозвучивания образцов кубической формы. Прямые скрещенные линии – проекции элементов упругой симметрии на грани.

Обсуждение результатов. Изученные породы в подавляющем количестве принадлежат к трансверсально-изотропному (поперечно-изотропному) типу упругой симметрии, к которому относятся породы с динамическими текстурами (гнейсовидность, сланцеватость, линейность). Исключение составляют образцы №№ 4, 6 и 10, которые проявляют черты, характерные в большей степени для твёрдых сред ромбического типа упругой симметрии.

Все образцы проявляют особенности, позволяющие утверждать, что горный массив, из которого они отобраны, подвергался как минимум двукратному динамическому воздействию, причём главные составляющие поля напряжений, выявленные в образцах, имели разные ориентировки. Большая часть об-

разцов проявляет эффект линейной акустической анизотропии поглощения (ЛААП), также свойственный породам с динамическими текстурами.

Таблица 1. Некоторые физические свойства исследованных пород.

№ образца	Название породы	Квазиматрица скоростей, км/с	Показатель А, %	Показатель В, %	Плотность, г/см ³
1	Слюдистый сланец	4.99 3.47 3.44 1.62 1.45 2.37 2.60 3.43 5.67	79.4	46.8	2.68
2	Слюдистый сланец	5.83 3.81 3.44 2.84 3.81 2.37 3.71 2.96 5.67	31.5	32.8	2.64
3	Сланец окварцованный (кварцевая жила в сланце)	5.48 3.61 3.53 3.80 5.48 3.58 3.69 3.54 5.19	4.4	7.6	2.66
4	Сланец мигматизированный (плагмогранит сланцеватый)	5.03 3.27 3.14 3.01 3.78 2.72 3.14 2.88 4.62	20.1	15.5	2.64
5	Плагмогнейс	5.15 3.07 3.19 3.06 4.85 3.16 3.32 3.21 5.25	5.8	6.0	2.62
6	Плагмогранит (мигматит) сланцеватый	4.89 3.10 2.64 3.01 4.43 3.00 3.10 2.81 4.51	7.3	18.7	2.62
7	Слюдистый сланец	4.95 3.35 3.27 2.81 2.42 2.73 2.47 2.94 4.47	8.9	17.60	2.63
8	Слюдистый сланец	5.21 2.69 3.39 2.59 4.39 2.57 2.44 2.58 5.09	12.70	36.70	2.66
9	Сланец мигматизированный	5.59 3.11 3.44 3.16 5.10 3.19 3.61 3.11 5.54	7.0	17.9	2.63
10	Сланец мигматизированный	5.36 3.01 3.38 2.97 4.38 2.94 3.44 3.23 5.49	16.9	9.20	2.67
11	Сланец мигматизированный	4.41 3.01 2.87 3.03 5.12 3.04 2.85 3.07 4.63	10.4	8.8	2.68
12	Плагмогранит (мигматит) сланцеватый	3.38 2.41 2.40 2.38 3.51 2.34 2.38 2.37 3.79	8.3	1.6	2.62

По показателям анизотропии (А – для скоростей распространения продольных волн, В – для поперечных волн) половину исследованных пород можно отнести к средне- или умеренно анизотропным, образцы №№ 1, 2, 8 – сильно анизотропные, а №№ 3, 5, 12 – слабо анизотропные. По значениям плотности образцы не отличаются от табличных данных.

На профиле (рис. 2, табл. 1) заметно выделяются два интервала, маркирующиеся заметным «разбеганием» значений А и В в точках 1 и 8 (интервал между точками 6-9). Это свидетельствует о наличии участков с повышенным (относительно прочих точек на профиле) уровнем современного напряжённо-деформированного состояния пород массива (относительно высокий уровень микротрещиноватости). Акустополариграммы образца № 1 (границы 2 и 3) свидетельствуют о том же (изломанность очертаний и почти полное отсутствие симметричности в этих направлениях не позволяют однозначно определить направления элементов упругой симметрии).

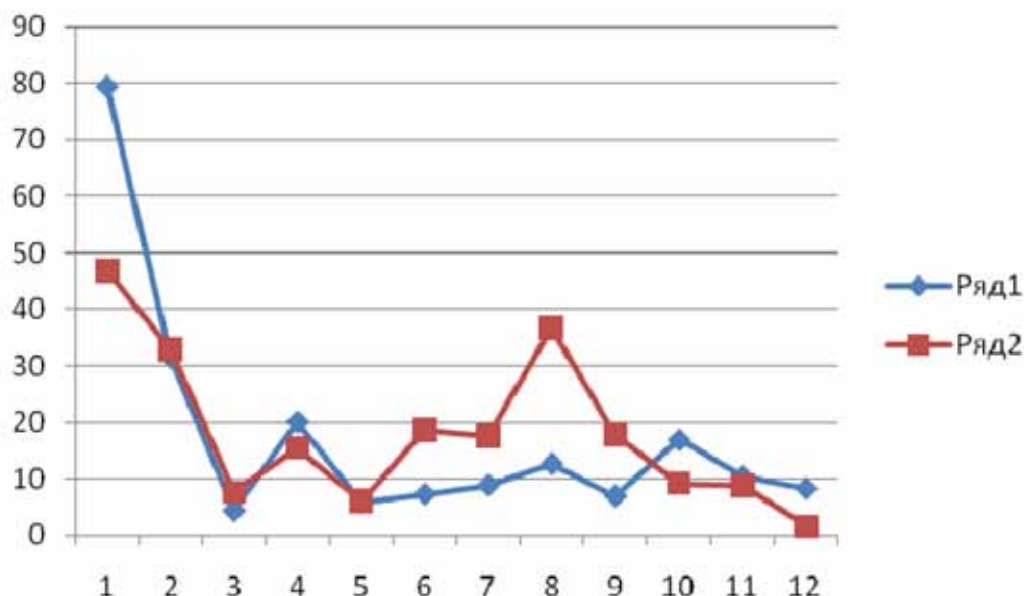


Рис. 2. Вариации показателей анизотропии (А – ряд 1, В – ряд 2) упругих свойств пород вдоль профиля. По горизонтали – номера образцов.

На основании проведённых исследований можно утверждать, что высокие показатели анизотропии упругих свойств с эффектами «разбегания» значений показателей анизотропии А и В характерны для пород, которые подверглись значительно меньшей гидротермальной переработке (т.е. с «незалеченной» микротрещиноватостью).

Выводы. По относительно низким показателям анизотропии упругих свойств пород рудопроявления Скальное, обусловленным гидротермальной проработкой с урановой минерализацией, можно судить выходе на поверхность в этом районе вскрытых СГ-3 аналогов архейской части разреза, которые соответствуют глубинному интервалу 9.5-10.3 км (IV-V толщи) [4]. Это можно рассматривать как предпосылку для проведения в районе рудопроявления Скальное поисков других рудных полезных ископаемых, высокими содержаниями которых отличаются IV-V толщи из разреза СГ-3.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант №10-05-00082-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева Е.Н., Михайлов В.А., Былинская Л.В. и др. Ураноносность Кольского полуострова // Матер. по геологии месторождений урана и редкоземельных металлов. Вып. 153. М.: Изд-во ВИМС, 2009. С. 18-26.
2. Горбачевич Ф.Ф. Акустополярископия горных пород. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. 204 с.
3. Ильченко В.Л. О вариациях плотности и анизотропии упругих свойств архейских пород в приповерхностном залегании на примере Центрально-Кольского мегаблока, Балтийский щит // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 1. С. 73-79.
4. Кольская сверхглубокая: научные результаты и опыт исследований. М.: Изд-во «Технонефтегаз», 1998. 260 с.
5. Макарьев Л.Б., Миронов Ю.Б., Вояковский С.К. О перспективах выявления новых типов промышленных комплексных урановых месторождений в Кодаро-Удоканской зоне, Забайкальский край, Россия // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52. № 5. С. 427-438.
6. Результаты изучения глубинного вещества и физических процессов в разрезе Кольской сверхглубокой скважины до глубины 12261 м. Апатиты: МУП «Полиграф», 2000. 170 с.
7. Савицкий А.В., Громов Ю.А., Мельников Е.К. и др. Урановое оруденение Лицевского района на Кольском полуострове, Россия // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. № 5. С. 403-416.

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСОМАТИТОВ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В ПОРЬЕГУБСКОМ ПОКРОВЕ ЛАПЛАНДСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА

Козлов Е.Н.¹, Лохов К.И.¹, Бушмин С.А.², Прасолов Э.М.¹

¹ Санкт-Петербургский госуниверситет, Санкт-Петербург, gumba_piter@inbox.ru, Kirill_Lokhov@vsegei.ru

² Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, bushmin@sb1402.spb.edu

FLUID CONDITION OF FORMATION OF ULTRA HIGH PRESSURE METASOMATITES IN THE PORJEGUBSKY SHEET OF THE LAPLAND GRANULITE BELT

Kozlov E.N.¹, Lokhov K.I.¹, Bushmin S.A.², Prasolov E.M.¹

¹ Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, gumba_piter@inbox.ru, Kirill_Lokhov@vsegei.ru

² Institute of the Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint-Petersburg, bushmin@sb1402.spb.edu

The isotope composition of He and Ar in fluid metasomatic rock inclusions of the Porjegubsky sheet of the Lapland granulite belt indicates their deep-seated fluid origin. The isotope composition of carbon $\delta^{13}\text{C} \sim 6\text{‰}$ in rocks of the same age with metasomatites of carbonaceous rocks also testifies to the mantle origin of the fluid. The isotope composition of graphite from the rocks formed in the same shear-zone that hypersthene-sillimanite metasomatites did indicates its abiogenesis. The composition may have performed equilibrium with the mantle carbon dioxide ($\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$) under temperature from 300 °C (in ore sulphide zones) up to 900 °C (in quartz veins and silicified pyroxene granulites). Presumably, it is connected with the presence of some graphite generations, which consequently crystallized from a fluid under the temperature decrease.

Метасоматиты, образовавшиеся в условиях высоких температур и давлений, были обнаружены в пределах Порьегубского покрова западного блока Лапландского гранулитового комплекса. Они представлены гиперстен-силлиманитовыми породами, гранатовыми кварцитами и гранатитами на о. Палёный. В этих образованиях присутствуют ареалы, интенсивно обогащённые рудным веществом, в первую очередь разнообразными сульфидами (преимущественно пирротинном и пиритом). Структурно гиперстен-силлиманитовые породы приурочены к зоне сдвиговых деформаций – т. н. shear-зоне. Пространственно с ней связаны графитистые породы о. Высокий. На северо-востоке в сопряжённых сдвиговых зонах сосредоточены жильные тела карбонатных и карбонат-диопсидовых метасоматических пород о. Карбонатный и о. Ягодный. Возраст формирования гиперстен-силлиманитовых метасоматитов оценивается по цирконам в 1905-1915 млн. лет при значительно более древнем субстрате – 1963 млн. лет [3]. Внешние зоны цирконов в карбонатных породах имеют возраст 1898 ± 14 млн. лет и могут рассматриваться как породы, возникшие в едином процессе с НТ/НР метасоматитами. Их генетическое единство установлено и при изучении Lu-Hf системы в цирконах метасоматических пород [4].

При изучении гиперстен-силлиманитовых пород определены экстремально высокие оценки P-T-параметров формирования: 850 °C и 11.5 кбар. Данные получены по минеральным термометрам и закономерностям разделения изотопов кислорода между сосуществующими минералами [1, 2]. Убедительно аргументировано, что флюид, вероятно, имел сложный водно-солевой состав, в котором низкие активности H_2O достигаются уже при существенно водном флюиде ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7$, $X_{\text{CO}_2} = 0.2$, $X_{\text{NaCl}} = 0.1$). Флюид подобного состава обладает эффективными транспортными свойствами, что способствует метасоматическим преобразованиям и транспорту рудного вещества. Также установлено, что метасоматический процесс протекал при участии изотопно лёгкого по кислороду флюида – $\delta^{18}\text{O} = +5 - +6\text{‰}$. Его источником мог быть как поверхностный флюид (гидросферные воды), так и из глубинного мантийного резервуара.

Для оценки природы флюида в shear-зоне одних данных об изотопном составе кислорода недостаточно. Авторы исследовали изотопный состав благородных газов (гелия и аргона) во флюидных включениях НТ/НР метасоматических пород, углерода в графите и карбонатах пород из зон метасоматической переработки.

Данные по изотопному составу благородных газов были получены в ЦИИ ВСЕГЕИ путём дробления проб в вакууме (извлечение захваченных газов из микровключений) с последующим изотопным анализом на приборе Micromass NG5400. Изучены образцы гиперстен-силлиманитовой породы БЛГ и гранатита Л-4-2. Общее количество выделенного из микровключений газа достаточно велико – 3.4 см³/г (БЛГ) и 0.2 см³/г (Л-4-2). Количество гелия в пробах крайне мало ($< 10^{-6}$ см³/г) при $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.1-0.28 \cdot 10^{-6}$, что отвечает примеси мантийного газа не более 1-2 %. Количество выделенного из включений ^{40}Ar необычайно велико: $24 \cdot 10^{-6}$ (БЛГ) и $6.8 \cdot 10^{-6}$ (Л-4-2) см³/г. Полученные данные демонстрируют аномально низкие вели-

чины отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ (0,65 в обр. Л-4-2 и 0.013 в обр. БЛГ). Определённый изотопный состав аргона ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 11580$), близкий характеристикам газов для деплетированной мантии ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 15000-25000$), указывает на глубинный источник флюида и исключает примесь поверхностного вещества. Несмотря на малые количества гелия, который, видимо, был практически полностью потерян в ходе последующей метаморфической и метасоматической переработки, изотопный состав гелия также свидетельствует о первоначальном присутствии значимых количеств мантийных газов во флюидных потоках сдвиговых зон.

Изотопный состав углерода в карбонатных и карбонат-диоксидовых метасоматических породах (о. Карбонатный и о. Ягодный) – $\delta^{13}\text{C} = -7 \div -5\text{‰}$. Изучение изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах показало, что они содержат углерод, не отличимый от мантийного, и кислород, несколько утяжелённый за счёт взаимодействия с водным коровым флюидом [8] (рис. 1). По независимым оценкам, процесс формирования пород происходил при достаточно высоких температурах, когда фракционирование между углекислым газом флюида и кристаллизующимися карбонатами крайне мало. В связи с этим авторы полагают, что и метасоматизирующий флюид характеризовался изотопным составом углерода $\delta^{13}\text{C} \sim -6\text{‰}$, что может указывать на его мантийную природу.

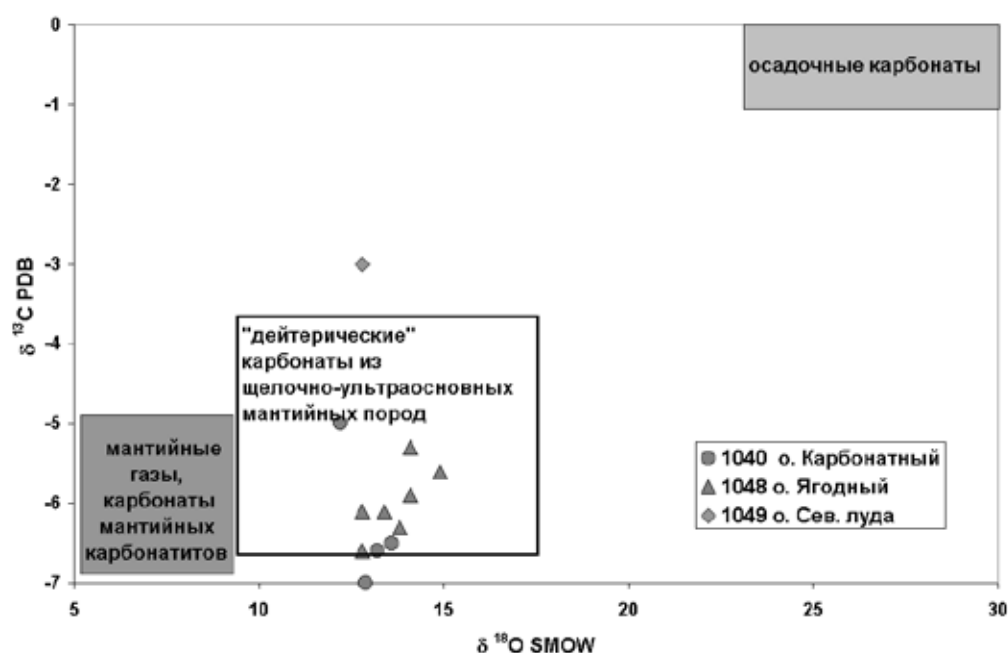


Рис. 1. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах из карбонатных метасоматических пород Порей губы.

Простой расчёт показывает, что согласно величине $\text{CO}_2/^{36}\text{Ar} = 10^{10}$ в DM [5], во включениях пробы БЛГ должно быть $\sim 10-20 \text{ см}^3/\text{г}$ углекислого газа, что более чем на два порядка превышает обычные количество газов во включениях в минералах. В таком случае для образования водного флюида в shear-зоне необходим процесс, приводящий к удалению углерода – например, изотермическая компрессия, приводящая к выпадению углерода из флюидной фазы в графит [7].

Авторы изучили изотопный состав различных графитов из пород, подвергшихся метасоматической переработке (ЦИИ ВСЕГЕИ, ThermoFinnigan Delta XL/CE). Изотопный состав графита из кварцевых жил и окварцованных пироксеновых гранулитов ($\delta^{13}\text{C} = -9.5 \div -11.5\text{‰}$) указывает на его абиогенное происхождение. Такой графит мог быть в равновесии с мантийным углекислым газом ($\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$) при температуре $800-900^\circ\text{C}$ [6] (рис. 2). Вместе с тем, в рудных сульфидных зонах обнаружен и более изотопно лёгкий графит, отвечающий равновесной температуре $300-550^\circ\text{C}$. Вполне вероятно, что это связано с присутствием в образцах нескольких генераций графита, которые могли последовательно выпадать из флюида при снижении температуры. При этом мольная доля углекислого газа во флюидном потоке снижалась за счёт фиксации углерода в графите при изотермической компрессии пород и прогрессивно уменьшалась на фоне дальнейшего снижения температуры.

Внимание авторов привлекло присутствие в нескольких образцах из губы Зап. Педуниха крайне изотопно лёгкого графита ($\delta^{13}\text{C} = -28.5 \div -31.5\text{‰}$). Формально данные изотопные значения частично соот-

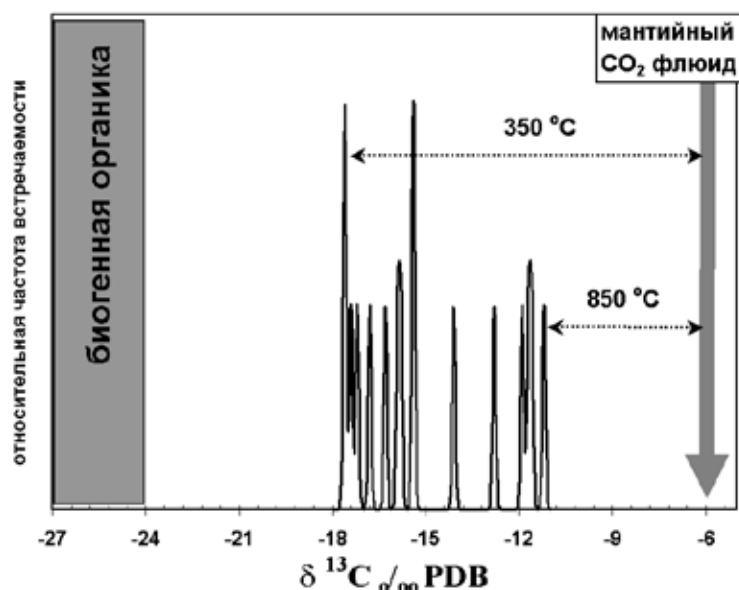


Рис. 2. Изотопный состав графита в кварцевых бластомилонитах о. Высокий. Стрелками показаны температуры равновесия изотопной системы углекислый газ-графит.

графического и минераграфического изучения установлено, что графит тесно связан с биотитом (вплоть до присутствия зональных агрегатов, в которых ядерную часть слагает графит, а оболочку – биотит), а сульфидная минерализация приурочена преимущественно к интерстициям между агрегатами биотита и графита. Удлиненные оси чешуек графита вытянуты вдоль зон катаклаза. Изотопно лёгкий графит локализован в зонах микробрекчирования с сульфидным цементом. Перекристаллизации обломков породы при петрографическом исследовании отмечено не было, что указывает на низкотемпературный характер процесса дробления. При этом отчётливо видно, что лейсты графита занимают секущее положение по отношению ко всем наблюдаемым в шлифах структурным элементам. Вероятно, графит сформировался позже даже цементирующих микробрекчию сульфидов.

В настоящее время коллективом авторов проводится исследование небольшого тела плагиоклаз-роговообманкового состава и неясного генезиса на о. Хлебец. Тело занимает секущее положение относительно вмещающих его окварцованных пироксеновых гранулитов. Оно располагается в структуре, прилежащей к shear-зоне с гиперстен-силлиманитовыми метасоматитами. В задачи исследования входят определение природы изучаемого тела на основе геохимических и петрографических данных и проведение U-Pb SHRIMP II датирования выделенных из него цирконов. Возможно, полученные результаты позволят выяснить продолжительность метасоматического процесса и термальную эволюцию метасоматической системы, функционировавшей в зонах сдвиговых деформаций в пределах Порьегубского покрова западного блока Лапландского гранулитового комплекса.

Исследование изотопного состава благородных газов (гелия и аргона) во флюидных включениях НТ/НР метасоматических пород указывает на глубинный источник флюида и исключает примесь поверхностных вод. Изучение изотопного состава одновозрастных с гиперстен-силлиманитовыми метасоматитами карбонатных пород позволяет предполагать, что метасоматизирующий флюид характеризовался изотопным составом углерода $\delta^{13}\text{C} \sim 6\text{‰}$, что также может указывать на его мантийную природу. Несколько утяжелённый кислород можно интерпретировать как результат взаимодействия с водным коровым флюидом. Изотопный состав графита из графитистых пород, сформировавшихся в той же shear-зоне, что и гиперстен-силлиманитовые метасоматиты, указывает на его абиогенное происхождение. Такой графит мог быть в равновесии с мантийным углекислым газом ($\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$) при температурах от 300 °C (в рудных сульфидных зонах) до 900 °C (из кварцевых жил и окварцованных пироксеновых гранулитов). Вероятно, это связано с присутствием в образцах нескольких генераций графита, которые могли последовательно выпадать из флюида при снижении температуры. При этом молярная доля углекислого газа во флюидном потоке снижалась за счёт фиксации углерода в графите при изотермической компрессии пород и прогрессивно уменьшалась на фоне дальнейшего снижения температуры.

ветствуют диапазону $\delta^{13}\text{C}$, характерному для органического вещества, и могут быть равновесны с мантийным газом лишь при очень низких температурах ($180\text{--}210\text{ °C}$) [6]. Предложенная модель выпадения графита в процессе изотермической компрессии для данных образцов представляется мало вероятной. Возможно, они образовались при частичном переходе графита ранних генераций в метан. Полученный метан будет существенно более изотопно лёгким, чем первичный графит, а при полном окислении CH_4 в зонах брекчирования новообразованный графит будет наследовать этот состав. На вторичность графита губы Зап. Педуниха указывают и его микроструктурные особенности. В образцах прочих метасоматически переработанных пород в ходе петро-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Бушмин С.А. и др. Флюидные потоки в региональных зонах деформаций. Петрология. 2009. Т. 17. № 4. С. 415-436.
2. Бушмин С.А., Доливо-Добровольский Д.В., Лебедева Ю.М. Инфильтрационный метасоматоз в условиях гранулитовой фации высоких давлений (на примере ортопироксен-силлиманитовых пород сдвиговых зон Лапландского гранулитового пояса) // Докл. РАН. 2007. Т. 412. № 3. С. 383-387.
3. Бушмин С.А., Глебовицкий В.А., Савва Е.В. и др. Возраст высокobarического метасоматоза в зонах сдвиговых деформаций при коллизионном метаморфизме в Лапландском гранулитовом поясе: U-Pb SHRIMP II датирование цирконов из силлиманит-гиперстеновых пород Порьегубского покрова // Докл. РАН. 2009. Т. 428. № 6. С. 792-796.
4. Капитонов И.Н., Лохов К.И., Пресняков С.Л. и др. Изотопно-геохронологические исследования цирконов из метаморфических и метасоматических пород Порьегубского покрова ЮВ фрагмента Лапландского гранулитового пояса: сопоставление U-Pb, Lu-Hf и Sm-Nd систематик // Изотопные системы и время геологических процессов. Т. 1. СПб.: Изд-во ИГГД РАН, 2009. С. 220-222.
5. Лохов К.И., Левский Л.К. Углерод и первичные изотопы He и Ar в породах верхней мантии: геохимические и космохимические следствия // Геохимия. 1993. № 9. С. 1253-1283.
6. Dunn, S.R., and Valley, J.W. Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada // J. Metamorphic Geol. 1992. V 10. P 487-501.
7. Luque F.J., Pasteris J.D., Wopenka B. et al. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation // Amer. J. Sci. 1998. V 298. P 471-498.
8. Wilson M.R., Kjarsgaard B.A., Taylor B. Stable isotope composition of magmatic and deuteric carbonate phases in hypabyssal kimberlite, Lac de Gras field, Northwest territories, Canada // Chem. Geol. 2007. V 242. P 435-454.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ УНИКАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
СТРАТЕГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА**

Мельников Н.Н., Калашник А.И., Чуркин О.Е.

Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, kalashnik@goi.kolasc.net.ru

**PERSPECTIVES OF PROCESSING UNIQUE DEPOSITS OF THE KOLA
PENINSULA STRATEGIC RAW MATERIALS**

Mel'nikov N.N., Kalashnik A.I., Churkin O.E.

Mining Institute KSC RAS, Apatity, kalashnik@goi.kolasc.net.ru

The article discusses new statements of the Russian Federation Safety Strategy on the basis of the most valuable ores and metals. The supplement of key industries with mineral raw materials (bauxites, Y-group rare earths, Re, Ge, Li, Be, Sc, Co, Nb, Ta, Zr, W, Mo, Ni, Ti, Cr, Mn) has been analyzed. Promising deposits and ore localities of strategic mineral raw materials of the Kola Peninsula have been considered. Their geographical and economical position, geological composition, ore resources and technological characteristics, mining and geological conditions have been studied. The industrial value and efficiency of a number of promising deposits have been estimated.

Минерально-сырьевая база Мурманской обл. представлена запасами и ресурсами основных видов стратегического минерального сырья: хром, титан, никель, молибден, кобальт, тантал, ниобий, редкие земли иттриевой группы, цирконий, бериллий, литий. На государственном балансе стоят запасы никеля и кобальта в 11 медно-никелевых месторождениях; тантала, ниобия, редких земель – в лопаритовых рудах Ловозёрского месторождения; циркония – в комплексных рудах Ковдорского месторождения и эвдиалитовых рудах Ловозёрского массива; лития, тантала, ниобия, бериллия – в редкометалльных пегматитах Колмозеро-Воронинской структуры (месторождения: Колмозёрское, Полмостундровское, Васин-Мыльк); хрома – в месторождениях Большая Варакка и Сопчеозёрское; ниобия и тантала – в редкометалльных карбонатитах Вуориярвинского месторождения; иттрия – в нефелиновых сиенитах Сахарьёкского массива; титана – в месторождениях Африканда и Гремяха-Вырмес и др. (табл. 1). На всех перспективных месторождениях проведены поисково-оценочные или разведочные работы, технологические исследования обогатимости руд.

Таблица 1. Основные перспективные месторождения стратегического минерального сырья Мурманской обл.

Вид сырья	Месторождения	Средние содержания полезных компонентов, %	Запасы, ресурсы (категория)
Хромиты	Сопчеозёрское Большая Варакса	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - 24.6$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 23.0$	5,4 млн. т (C_2) 2,6 млн. т (C_2)
Ильменит-титано-магнетитовые руды	Юго-восточная Гремяха	$\text{TiO}_2 - 13.44$; $\text{Fe} - 29.4$	$\text{C}_2 + \text{P}_1$
Иттрий-циркониевые руды	Сахарыйок	$\text{ZrO}_2 - 1.07$	$\text{C}_2 + \text{P}_1$
Перовскит-титаномагнетитовые руды	Африканда Вуориярви	$\text{TiO}_2 - 12.0$ $\text{TiO}_2 - 8.7$	$\text{A} + \text{B} + \text{C}_1$ $\text{C}_1 + \text{C}_2$
Эвдиалитовые руды	Аллуайв	$\text{ZrO}_2 - 3.2$	$\text{C}_1 + \text{C}_2$
Молибден	Яурийокское Пеллапахк (рудопроявление)	$\text{Mo} - 0.29$ $\text{Mo} - 0.14$; $\text{Cu} - 0.48$	1386 т Mo 79 тыс. т Mo, 346 тыс. т Cu (P_1)
Пегматиты	Полмостундра Колмозеро Васин-Мыльк	$\text{Li}_2\text{O} - 1.25$, $\text{BeO} - 0.027$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0.004$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.007$ $\text{Li}_2\text{O} - 1.13$, $\text{BeO} - 0.037$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0.009$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.011$ $\text{Li}_2\text{O} - 0.9$, $\text{BeO} - 0.053$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0.03$	$\text{B} + \text{C}_1 + \text{C}_2$ $\text{B} + \text{C}_1 + \text{C}_2$ $\text{B} + \text{C}_1 + \text{C}_2$
Карбонатиты	Неске-Вара (богатые руды)	$\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0.017$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.53$	$\text{C}_1 + \text{C}_2$

Таблица 2. Результаты расчёта эффективности освоения перспективных месторождений.

№ п/п	Название	Тип месторождения, компоненты	Список разведки	Годовая производительность по добыче руды, млн. т	Товарная продукция	Обеспеченность запасами в контурах отработки, лет	Индекс прибыльности, ед.	Срок окупности, лет	Рентабельность к производственным фондам, %
1.	Юго-Восточная Гремяха	Ильменит-титаномагнетитовый тип	Откр.	2.0	Ильменитовый, титано-магнетитовый к-ты	42.5	1.47	11.6	5.7
2.	Ловозёрское, уч. Аллуайв	Эвдиалитовые руды	Подз.	0.5	Лопаритовый, эвдиалитовый к-ты	25	3.02	3.8	27.0
3.	Колмозёрское	Редкометалльные пегматиты	Откр.	0.75	Тантал, ниобий, литий, бериллий	66	2.22	6.3	13.4
4.	Палмостундровское	Редкометалльные пегматиты	Откр.	0.75	Тантал, ниобий, литий, бериллий	15	1.77	5.9	14.4
5.	Васин-Мыльк	Редкометалльные пегматиты	Откр.	0.05	Тантал, литий, бериллий	11	2.36	3.5	49.8
6.	Сахарыйокское	Бритолит-цирконовые нефелиновые сиениты	Откр.	0.5	Цирконовый к-т, оксиды редких земель	28	2.12	6.0	13.2

Часть запасов стратегического сырья находится в промышленной разработке. ООО «Ловозёрский горно-обогатительный комбинат» разрабатывает 2 участка Ловозёрского месторождения. Остальные 10 относятся к резервным. Действующий рудник обеспечен запасами на 55 лет. Дополнительной сырьевой базой являются эвдиалит-лопаритовые руды участка Аллуайв, выгодно отличающиеся высоким содержанием Ta_2O_5 – до 1 % и Nb_2O_5 – 10-12% в лопарите, а также эвдиалитовые руды, содержащие цирконий и иттрий. ОАО «ГМК Печенганикель» ведёт горные работы на четырёх месторождениях. Содержание никеля в балансовых запасах изменяется от 0.6 % в рядовых рудах до 1.5 % в богатых рудах, кобальта – 0.03-0.06 %. ОАО «Ковдорский ГОК» производит несколько тысяч тонн бадделеитового концентрата (ZrO_2) в год. С 1996 г. его выпуск удвоился за счёт использования техногенного месторождения. Резервной сырьевой базой является вторая залежь хвостов обогащения, содержащая значительное количество ZrO_2 .

К первоочередным объектам, способным улучшить показатели работы действующих предприятий, отнесены ильменит-титаномагнетитовое месторождение Гремяха-Вырмес и Сопчеозёрское хромитовое месторождение. На их доразведку и освоение выданы лицензии ОАО «Кольская ГМК».

Новые месторождения области способны обеспечить потребности страны в таких стратегических видах минерального сырья, как литий, бериллий (месторождения Полмостундра, Васин-Мыльк, Колмозеро), иттрий и цирконий (месторождение Сахарьок). Месторождения находятся в неосвоенных районах. Их освоению должна предшествовать комплексная оценка и расчёты экономической эффективности вовлечения в эксплуатацию новых сырьевых объектов с учётом возможных экологических последствий.

В рамках исследований рассмотрены основные положения стратегической безопасности Российской Федерации на основе важнейших руд и металлов. Выявлен ряд проблем, связанных с состоянием минерально-сырьевой базы и положением в минерально-сырьевом комплексе страны в целом. Выполнен анализ основных видов стратегического минерального сырья (редкие земли иттриевой группы, рений, германий, литий, бериллий, скандий, кобальт, ниобий, тантал, цирконий, вольфрам, молибден, никель, бокситы, титан, хром, марганец), имеющие важнейшее значение для ключевых государственных промышленных отраслей. Произведена оценка содержания стратегических элементов в породах земной коры и их значимости для отраслей промышленности.

Горный институт КНЦ РАН выполнил укрупнённую технико-экономическую оценку ряда перспективных месторождений стратегического минерального сырья (табл. 2.). Полученные результаты показали инвестиционную привлекательность данных объектов.

Исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-05-98808.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н.Н., Гершенкоп А.Ш., Калашник А.И. и др. Ресурсная и геотехнологическая оценка потенциала редкометального и редкоземельного минерального сырья // Геотехнологическая оценка минерально-сырьевой базы России. М.: Изд-во ИПКОН РАН, 2008. С. 361-380.

ВОСТОЧНО-СКАНДИНАВСКАЯ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКАЯ БАЗИТОВАЯ ОБШИРНАЯ ИЗВЕРЖЕННАЯ ПРОВИНЦИЯ: ГЕОЛОГИЯ, ГЕОДИНАМИКА, ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ, МЕТАЛЛОГЕНИЯ

Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, felix(@)geoksc.apatity.ru, tamara(@)geoksc.apatity.ru

EAST SCANDINAVIAN PALAEOPROTEROZOIC BASIC LARGE IGNEOUS PROVINCE: GEOLOGY, GEODYNAMICS, FORMATION DURATION, METALLOGENY

Mitrofanov F.P., Bayanova T.B.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, felix(@)geoksc.apatity.ru, tamara(@)geoksc.apatity.ru

The article provides a detailed overview of the East Scandinavian Large Igneous Province (LIP) formation history with a focus on industrially valuable basic intrusives of the Pana-Monchegorsk and Pechenga types. The former, starting the intracraton areal plume magmatism (2530-2350 Ma), are characterized by a successive Cr,

Cu-Ni (+MPP) low-sulphide Pt-Pd u Ti-V (+Cr) mineralization. The Pechenga gabbro-norite intrusives (2200-1980 Ma), completing the plume activity in local quasi spreading rifts, are known for their industrial sulphide Ni-Cu ores.

Мурманский, Кольско-Норвежский, Кейвский, Беломорский и Фенно-Карельский архейские домены Фенноскандии вместе с канадско-американскими доменами Лаврентии с конца позднего архея (2900-2550 млн. лет) реконструируются частью одного палеосуперконтинента Кенорленд, существовавшего до ~ 2100 млн. лет назад [2]. Ранняя протерозойская история этих разных доменов в эпоху «сумий + сариолий» («гуроний») (2550-2300 млн. лет) имеет много общих геологических особенностей, свидетельствующих об их формировании в единой базитовой обширной изверженной провинции. Только в ВСКБОИП территория развития рифтогенных осадочно-вулканогенных толщ, дайковых образований и интрузивных пород этого возрастного интервала составляет более 0.5 млн. км². Рудоносные пироксенит-габбронорит-анортозитовые расслоенные интрузивные тела здесь представлены Кольским и Фенно-Карельским поясами рудоносных массивов [3, 5], крупным Бураковским интрузивом, многочисленными будинированными телами коронитовых базитов («друзитов») в Лапландско-Колвицком гранулитовом поясе и Беломорско-Терском домене. Формирование единой ассоциации вулканогенных, дайковых и интрузивных пород связывается современными исследователями с плюмовой внутрикратонной геодинамикой, которая наряду с важными особенностями всех других эндогенно-экзогенных факторов обуславливает отнесение начала раннепротерозойского этапа (2600-2300 млн. лет) к особому «переходному периоду» в развитии Земли [7].

Внутрикратонная ВСКБОИП пассивного рифтинга является наиболее крупной хорошо сохранившейся палеопротерозойской базитовой изверженной провинцией, в определённой степени сравнимой с

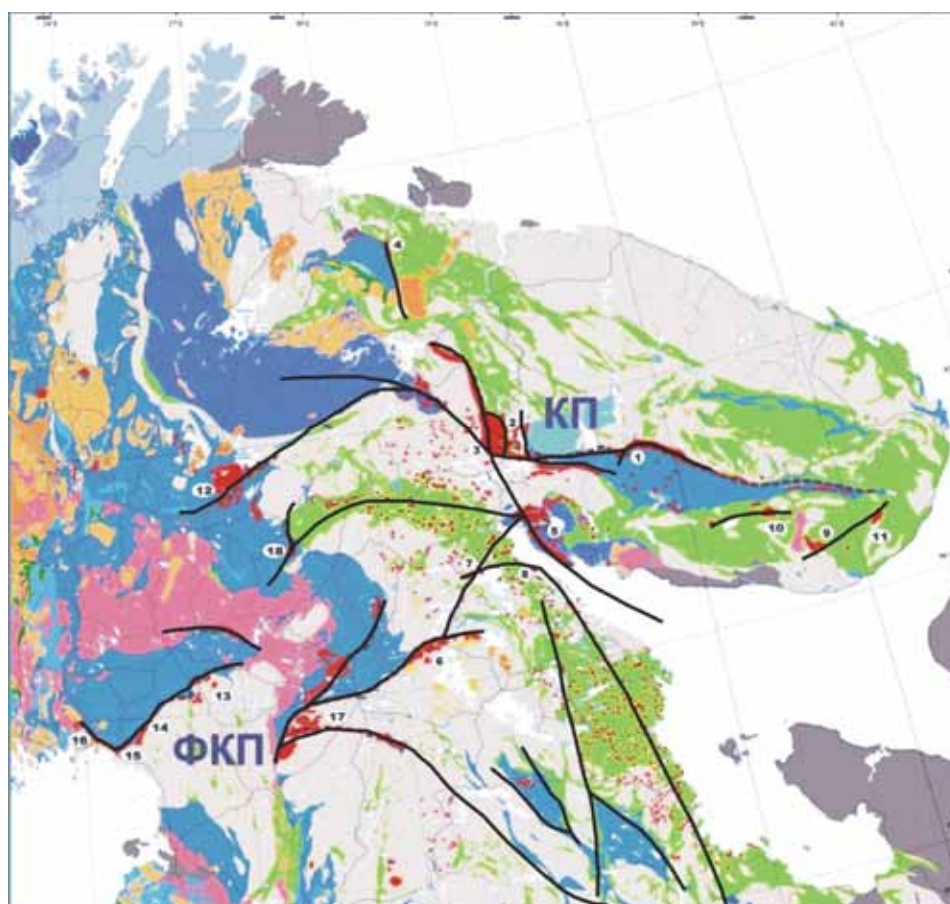


Рис. 1. Тренды рифтогенных поясов и известные раннепротерозойские базитовые комплексы северной половины ВСКБОИП (Митрофанов Ф.П., 2011). КП – Кольский пояс; ФКП – Фенно-Карельский пояс; номера расслоенных комплексов: 1 – Фёдорово-Панский; 2 – Мончеплутон; 3 – Мончетундровский, Волчетундровский массивы, Главный хребет; 4 – г. Генеральская; 5 – Кандалакшский и Колвицкий массивы; 6 – Луккулайсваара; 7 – Кондозёрский массив; 8 – Толстик; 9 – Ондомозёрский; 10 – Песчаноозёрский; 11 – Пялочный; 12 – Кейвица; 13 – Портимо (Контярви, Сиика-Кямя; Ахмаваара); 14 – Пеникат; 15 – Кеми; 16 – Торнио; 17 – Койллисмаа; 18 – Аканваара. В Беломорском домене много мелких будинированных тел.

Сибирской плюмовой базитовой провинцией. Для общего структурного рисунка ВСКБОИП, её сложных комбинаций рифтогенных прогибов, дайковых роёв и поясов интрузивов (рис. 1) характерно автономное многолучевое строение. В целом оно структурно независимо от архейской вмещающей рамы. Некоторые исследователи пытаются реконструировать её разновозрастные плюмовые «горячие поля» и выделить разновозрастные «горячие центры» [4, 6]. Важнее другое: есть убедительные основания предполагать, что геофизическое «мантийно-коровое» основание земной коры провинции является результатом палеопротерозойского обширного базитового андерплейтинга этой эпохи.

Многочисленными геологическими и изотопно-возрастными данными определена огромная длительность (сотня млн. лет) и пульсационность тектонических, магматических и рудообразующих процессов в ВСКБОИП [1, 5]. Это неожиданное открытие для плюмовой концепции, современные апологеты которой без убедительных данных настаивают на характерной кратковременности этих глобальных явлений. В осадочно-вулканогенных толщах пульсационность проявлена в многочисленных сменах этапов накопления осадков и вулканитов периодами их глубокого эрозионного размыва. Во многих плутонических массивах установлены мультипульсационность магматических инъекций (многофазность) со значимыми перерывами, измеряемыми многими млн. лет [1, 5].

Палеопротерозойская история и металлогения ВСКБОИП проявлена в карельскую (2550-2100 млн. лет) и сфекофеннскую (2100-1650 млн. лет) эпохи. Ранняя связана с плюмовыми мантийными магматическими процессами, поздняя – с корово-мантийными орогеническими явлениями – гранитным и щелочным магматизмом, метаморфо-метасоматическими процессами.

Важнейшее промышленное значение имеют базитовые интрузивы раннекарельского панско-мончегорского и позднекарельского печенгского типов. Первые, начинающие внутрикратонный ареальный плюмовый магматизм (2530-2350 млн. лет), характеризуются последовательным Cr, сульфидным Cu-Ni (+МПП), малосульфидным Pt-Pd и Ti-V (+Cr) промышленным оруденением. Печенгские габбро-верлитовые интрузивы (2200-1980 млн. лет), завершающие плюмовую активность в локальных активных рифтах квази-спредингового («красноморского») характера развития, известны промышленными сульфидными Ni-Cu рудами.

Исследования поддержаны грантами РФФИ 09-05-12028 офи-м, 10-05-00058а, 11-05-00570а и программами ОНЗ РАН №№ 2, 4, 6, 8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.
2. Лубнина Н.В. Восточно-Европейский кратон от неогархей до палеозоя по палеомагнитным данным // Автореф. дисс. д.г.-м.н. М., 2009. 41 с.
3. Митрофанов Ф.П. // Матер. Научн. конф. памяти акад. В.И. Смирнова. М.: МГУ, 2005. С. 39-53.
4. Смолькин В.Ф., Кременецкий А.А., Ветрин В.Р. // Отеч. геол. 2009. № 3. С. 54-62.
5. Bayanova T., Ludden J., Mitrofanov F. // Geol. Soc. London. 2009. Spec. Publ. V. 323. P. 165-198.
6. Bleeker W., Ernst R. // Dyke Swarms-Time Marker of Crustal Evolution. Balkema Publ. 2006. P 1-20.
7. Episodes. 2004. V 27. N 2. P 83-100.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИКРОСТРУКТУРНЫМ ОРИЕНТИРОВКАМ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОГНЕЙСАХ ПОЛИГОНА ВОЧЕ-ЛАМБИНА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Морозова Л.Н.

Геологический институт КНИЦ РАН, Апатиты, morozova@geoksc.apatity.ru

NEW DATA ON MICROSTRUCTURAL ORIENTATIONS OF ROCK-FORMING MINERALS IN GRANITE GNEISSES OF THE VOCHE-LAMBINA GROUND, KOLA PENINSULA

Morozova L.N.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, morozova@geoksc.apatity.ru

The microstructural analysis of preferable orientations of quartz, plagioclase and biotite from the Archaean granite gneisses shows their having formed by the intracrystalline translation during the Palaeoproterozoic shift deformations with two kinematic motion plans.

Введение. Микроструктурный анализ направлен на изучение предпочтительных ориентировок кристаллографических осей и плоскостей породообразующих метаморфических минералов и установление их структурно-равновесных парагенезисов. Это позволяет коррелировать этапы и стадии минералообразования с этапами и стадиями формирования средне- и крупномасштабных структурных форм. Сопоставление микроструктурных данных с результатами экспериментов по деформации минералов позволяет получить важную дополнительную информацию о кинематическом плане движений, при которых возникла макроструктура изучаемых пород. В работе излагаются результаты микроструктурного анализа архейских гранитоидов полигона Воче-Ламбина, испытавших пластическое сдвиговое течение в условиях амфиболитовой фации метаморфизма.

Геологическая обстановка. Полигон Воче-Ламбина расположен на границе Беломорского подвижного пояса и Кольского коллизии [9]. В строении полигона выделяют два структурно-вещественных комплекса (нижний, мезоархейский инфракомплекс, и верхний, неоархейский супракомплекс), которые были неоднократно деформированы, метаморфизованы и мигматизированы в условиях амфиболитовой фации метаморфизма [3]. Нижний комплекс сложен породами тоналит-трондьемит-гранодиоритовой (ТТГ) ассоциации с дайками и жилами разновозрастных гранитов и пегматитов, а также дайками базитов. Верхний комплекс состоит из четырёх толщ вулканогенно-осадочных образований, слагающих Воче-Ламбинский зеленокаменный пояс. В геологической истории района выделяют три цикла структурно-метаморфических преобразований пород: мезоархейский, неоархейский и палеопротерозойский [3]. С палеопротерозойским циклом, проявленным наиболее интенсивно, связано заложение Воче-Ламбинской сдвиговой зоны (ВЛСЗ) (2.49 – 2.40 млрд. лет, [5]), повторно активизированной 1898 млн. лет тому назад [6]. Метаморфизм палеопротерозойского цикла на его ранних стадиях протекал при температуре 505-560 °С и давлении 7-8 кбар, на поздних стадиях температура снизилась до 460-520 °С, а давление – до 3.7-4.8 кбар [2]. Структурно-метаморфические парагенезисы, возникшие во время палеопротерозойских сдвиговых деформаций пород инфракомплекса (этап D_{6-7}), представлены: сланцеватостью S_6 , изоклинальными асимметричными складками F_6 , агрегатной линейностью L_6 и будинаж-структурами [1].

Методы исследования. Из тоналит-трондьемитовых гнейсов γ_1 , гранодиоритов γ_3 , лейкогранитов γ_{5-6} и биотитовых микроклин-олигоклазовых гранитов γ_8 инфракомплекса были отобраны ориентированные образцы, из которых изготовлены шлифы в сечении, перпендикулярном линейности L_6 , параллельной шарнирам складок F_6 палеопротерозойского структурно-метаморфического цикла. Образцы были отобраны из зоны контакта тоналит-трондьемитовых гнейсов γ_1 и гранодиоритов γ_3 с микроклин-олигоклазовыми гранитами γ_8 , а также замковых частей асимметричных складок F_6 , в которые смяты эти породы. Микроструктурные ориентировки кварца, плагиоклаза и биотита изучались на фёдоровском столике, результаты анализировались на стереографических диаграммах.

Предпочтительные ориентировки осей [0001] кварца. В тоналит-трондьемитовых гнейсах γ_1 , гранодиоритах γ_3 , лейкогранитах γ_{5-6} и биотитовых олигоклаз-микроклиновых гранитах γ_8 кварц представлен двумя морфотипами: мелкозернистым изометричным кварцем (кварц-I) и линзовидным кварцем с ярко выраженным волнистым (полосчатым, облачным) погасанием и структурами полос излома (кварц-II). Зёрна рекристаллизованного кварца (кварц-III) в гнейсах γ_1 были изучены ранее [8].

Изометричные зёрна кварца-I из гнейсов γ_1 (рис. 1 а) и гранитов γ_8 (рис. 1 б) образуют узор малодугового типа. Оси [0001] линзовидного кварца-II из гнейсов γ_1 (рис. 1 в) и гранитов γ_8 (рис. 1 г) концентрируются в основном в области единичного максимума. Ось конуса, образованного осями [0001] зёрен кварца-I, параллельна минеральной линейности L_6 этапа D_{6-7} сдвигового течения палеопротерозойского структурно-метаморфического цикла. Оси [0001] кварца-II ориентированы перпендикулярно минеральной линейности L_6 и шарнирам асимметричных складок B_6 . Суммарные диаграммы осей [0001] кварца из гнейсов γ_1 (рис. 1 д, и), лейкогранитов γ_{5-6} (рис. 1 к) и гранитов γ_8 (рис. 1 е, з) аналогичны друг другу и характеризуются двумя ярко выраженными узорами – малодуговым поясом с апикальным радиусом 30° и единичным максимумом, расположенным под углом к плоскости сланцеватости S_6 и перпендикулярно минеральной линейности L_6 и шарнирам складок B_6 . Петроструктурный узор осей [0001] кварца из гранодиоритов γ_3 (рис. 1 л) характеризуется малодуговым поясом с апикальным радиусом 75° (рис. 1 ж) и изометричным рисунком, типичным для перекристаллизованных пород [11].

Предпочтительные ориентировки плагиоклаза. Плагиоклаз в тоналит-трондьемитовых гнейсах γ_1 представлен двумя морфологическими типами. Плагиоклаз-I наблюдается в виде удлинённых зёрен андезина (№ 34, определения на фёдоровском столике), которые являются реликтами исходной матрицы, переработанной в условиях амфиболитового метаморфизма и сдвигового течения. Плагиоклаз-II представ-

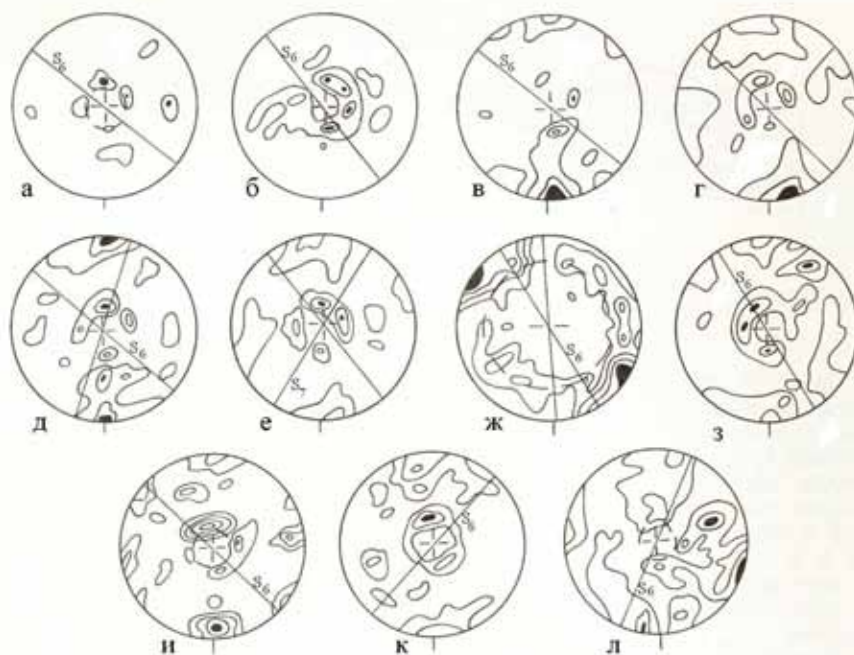


Рис. 1. Ориентировки осей [0001] кварца (здесь и ниже равноугольная проекция на верхнюю полусферу): а – гнейс γ_1 (изолинии 4.8-7.3 %, $n = 41$), б – гранит γ_8 (изолинии 2.7-8.3 %, $n = 36$), в – гнейс γ_1 (изолинии 6.5-8.5-15.2 %, $n = 46$), г – гранит γ_8 (изолинии 2.3-7.1-11.9 %, $n = 42$), д – гнейс γ_1 (изолинии 2.5-3.5-4.5 %, $n = 100$), е – гранит γ_8 (изолинии 1.5-3.5-5.5 %, $n = 100$), ж – гранодиорит γ_3 (изолинии 3.5-5.5-6.5 %, $n = 100$), з – гранит γ_8 (изолинии 3.5-5.5-6.5 %, $n = 100$), и – гнейс γ_1 (изолинии 1.5-2.5-3.5-5.8 %, $n = 104$), к – лейкогранит $\gamma_{5,6}$ (изолинии 1.5-4.5-5.5 %, $n = 100$), л – гранодиорит γ_3 (изолинии 1.5-3.5-4.5 %, $n = 100$); S_6 – сланцеватость этапа D_6 . В центр диаграммы проецируется линейность L_6 .

лен более мелкими зёрнами и по составу отвечает олигоклазу (№ 23–28). Оси [100] зёрен плагиоклаза-I и часть зёрен плагиоклаза-II (рис. 2г) образуют единичный максимум в центре диаграммы, т.е. статистически параллельны минеральной линейности L_6 . Плоскости пинакоида (010) (рис. 2б) ориентированы под небольшим углом к сланцеватости S_6 , а полюсы плоскостей (001) (рис. 2е) рассеиваются по дуге большого круга. Зернам плагиоклазам-II (рис. 2з) свойственна также предпочтительная ориентировка, при которой оси [100] субперпендикулярны минеральной линейности L_6 . Полюсы плоскостей пинакоида (010) (рис. 2в) образуют единичный максимум в центре диаграммы, т.е. пинакоид перпендикулярен линейности

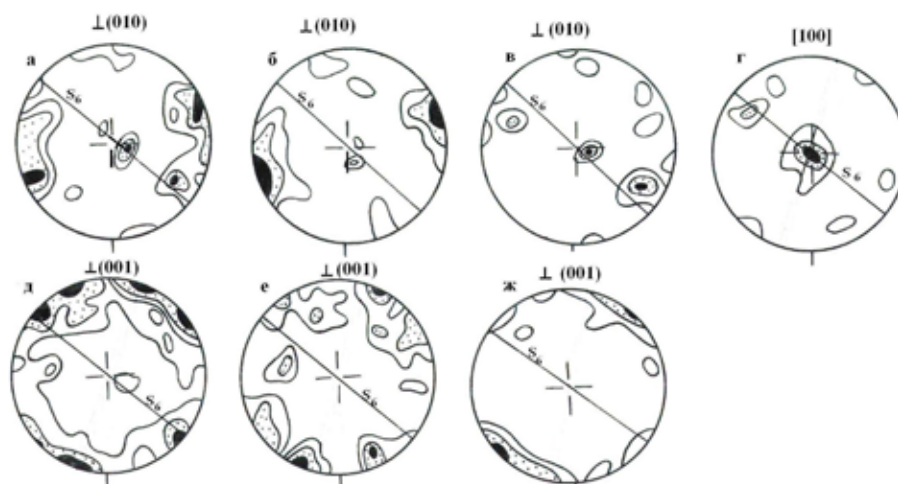


Рис. 2. Микроструктурные ориентировки осей $\perp(010)$, $\perp(001)$ и [100] плагиоклаза из гнейсов γ_1 : а – плагиоклаз-I, II (изолинии 2.5-4.2-5.9 %, $n = 60$), б – плагиоклаз-I (изолинии 1.8-5.3-8.9 %, $n = 30$); в – плагиоклаз-II (изолинии 5.0-8.3-11.7 %, $n = 30$), г – плагиоклаз-I, II (изолинии 2.5-4.2-9.1 %, $n = 60$), д – плагиоклаз-I, II (изолинии 2.5-4.2-5.9 %, $n = 60$); е – плагиоклаз-I (изолинии 1.8-5.3-8.9 %, $n = 30$); ж – плагиоклаз-II (изолинии 5.0-8.3-11.7 %, $n = 30$); з – плагиоклаз-II (изолинии 5.0-8.3-11.7 %, $n = 30$). S_6 – сланцеватость этапа D_6 . В центр диаграммы проецируется линейность L_6 .

L_6 , а плоскости (001) (рис. 2 ж) ориентированы параллельно плоскости сланцеватости S_6 . Таким образом, разные морфотипы плагиоклаза в тоналит-трондьемитовых гнейсах γ_1 , как и разные морфотипы кварца, имеют принципиально разные предпочтительные ориентировки по отношению к линейности L_6 и сланцеватости S_6 .

Предпочтительные ориентировки биотита. В тоналит-трондьемитовых гнейсах γ_1 , гранодиоритах γ_3 , лейкогранитах γ_{5-6} и биотитовых олигоклаз-микроклиновых гранитах γ_8 биотит формирует две предпочтительные ориентировки, одна из которых выражена ярко, другая – слабо.

Для биотита из гнейсов γ_1 установлены предпочтительные ориентировки $\perp(001)$, [010] и [100], причём для оси [010] построена диаграмма полярности. Оси [100] концентрируются в двух максимумах (рис. 3 ж). Первый расположен в центре диаграммы, т. е. оси [100] биотита ориентированы параллельно линейности L_6 , плоскости (010) расположены перпендикулярно сланцеватости S_6 (рис. 3 е), а полюсы плоскости (001) рассеиваются по дуге большого круга (рис. 3 д). Второй максимум находится на краю диаграммы, оси [100] расположены перпендикулярно линейности L_6 . Плоскости (010) биотита ориентированы перпендикулярно линейности L_6 , а плоскости (001) рассеиваются по дуге большого круга. В узоре $\perp(001)$ биотита из гранодиоритов γ_3 (рис. 3 г) и гранитов γ_8 (рис. 3 б), выделяется единичный уплощённый максимум, растянутый в плоскости ас биотита и отвечающий сланцеватости S_6 .

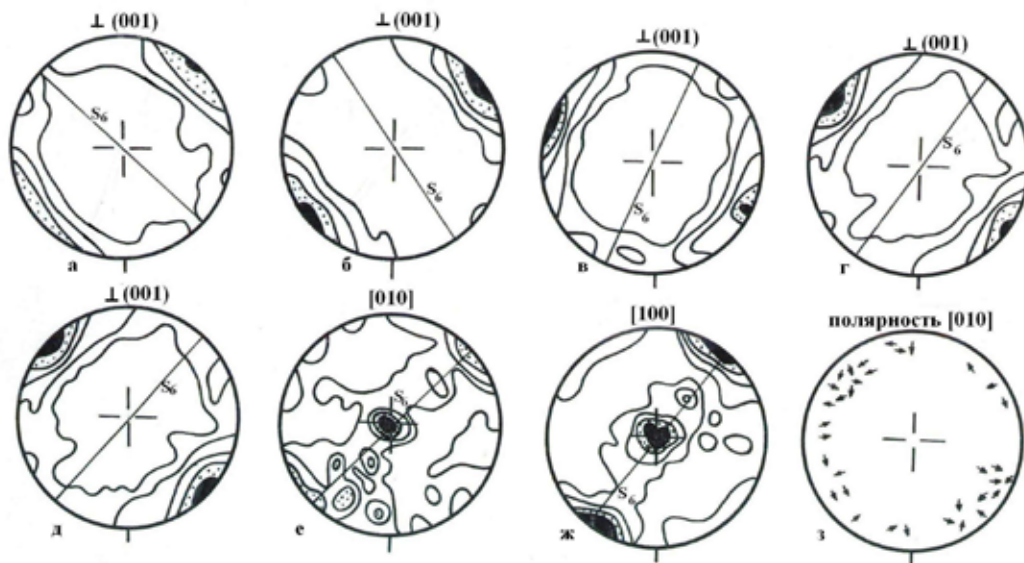


Рис. 3. Микроструктурные ориентировки биотита. а – гнейс γ_1 (изолинии 0.05-5-10-25 %, $n=100$); б – гранит γ_8 (изолинии 0.5-5-10-17 %, $n=100$); в – гнейс γ_1 (изолинии 0.4-2.3-6.9-11.5-13. %, $n=214$); г – гранодиорит γ_3 (изолинии 5-10-25 %, $n=100$); д – гнейсов γ_1 : д – изолинии 0.5-5-10-25 %, $n = 100$; е – изолинии 0.5-2.5-3.5-12 %, $n = 100$; ж – изолинии 0.5-2.5-3.5-12 %, $z = 104$; г – диаграмма полярности [010] = Nm; S_6 – сланцеватость этапа D_6 . В центр диаграммы проецируется линейность L_6 .

дикулярно линейности L_6 , а плоскости (001) рассеиваются по дуге большого круга. В узоре $\perp(001)$ биотита из гранодиоритов γ_3 (рис. 3 г) и гранитов γ_8 (рис. 3 б), выделяется единичный уплощённый максимум, растянутый в плоскости ас биотита и отвечающий сланцеватости S_6 .

Интерпретация результатов. Интерпретация петроструктурных узоров породообразующих минералов основывается на сравнении полученных данных с экспериментальными и структурными. По экспериментальным данным [11], в условиях сжатия оси [0001] кварца рассеиваются по малодуговой траектории при совпадении оси конуса рассеивания с направлением сжатия. При этом деформация кварца, вызывающее такое рассеивание, происходит путём внутрикристаллической трансляции. В то же время в условиях растяжения оси [0001] кварца рассеиваются по дугам как малого, так и большого круга, но ось конуса лежит в плоскости сжатия и совпадает с направлением растяжения. Следовательно, чтобы определить по малодуговым траекториям осей [0001] кварца положение линии максимального сжатия или растяжения, необходимо исходить из геометрических соотношений сланцеватости, маркирующей плоскость сжатия, с осью конуса, образованного осями кварца. В общем случае, если центр пояса рассеивания совпадает со структурной осью складки «б» (т. е. шарниром складки) или лежит в плоскости сланцеватости, то такая ориентировка образуется в условиях растяжения (Казаков, 1986). Ось конуса, образованного осями [0001] мелких зёрен кварца-I в гранито-гнейсах полигона, маркирует линию максимального растяжения. Другими словами, ориентировка осей [0001] этого кварца интерпретируется как результат растяжения вдоль шарниров складок и линейности. Линейность и шарниры складок отвечают ориентировке оси растяжения σ_3 , т. е. кинематической оси «а», при этом ось сжатия σ_1 расположена перпендикулярно плоскости сланцеватости S_6 .

Таким образом, линейность в гранитоидах полигона Воче-Ламбина является а-линейностью. Это подтверждается тем, что в пределах изучаемого района гальки конгломератов, являющихся естественными индикаторами деформаций, обладают резким удлинением в направлении, совпадающим с ориентировкой шарниров и минеральной линейности. Судя по ориентировке кинематической оси «а», растяжение происходило вдоль линии, погружающейся к юго-востоку под углом 30-50°. Согласно экспериментальным данным (Green et al., 1970), в процессе деформации, вызванной растяжением, в кварце наиболее эффективным становится призматическое скольжение.

Согласно работе [11], в плагиоклазах наиболее распространённой является система скольжения (010) [100], в которой скольжение осуществляется вдоль оси [100] по плоскости (010). В плагиоклазах из тоналит-трондьемитовых гнейсов γ_1 установлено два направления скольжения: параллельное линейности L_6 для плагиоклаза-I и субперпендикулярное L_6 для плагиоклаза-II. В биотитах известна следующая система скольжения: $\perp(001)$ отвечает направлению сжатия (σ_1), а ось [100] – направлению скольжения (Казаков, 1986). Для биотитов из гнейсов γ_1 также установлены два предпочтительных направления скольжения: параллельно линейности L_6 и перпендикулярно ей. Это соответствует данным структурного анализа по супракомплексу [4], согласно которым во время повторной активизации ВЛСЗ на ранней стадии сдвигового течения движения осуществлялись в западном направлении вдоль направления воздымания линейности растяжения, а на поздней стадии они происходили в направлении, перпендикулярном линейности растяжения L_6 , которая в этом случае выступала как ось вращения.

Таким образом, предпочтительные ориентировки пороодообразующих минералов гранитоидов инфракompлекса были созданы путём внутрикристаллической трансляции в течение двух стадий палеопротерозойских сдвиговых деформаций этапов D_{6-7} . Об этом свидетельствует существование двух генераций кварца, плагиоклаза и биотита, предпочтительные ориентировки минералов, принадлежащих одной генерации, согласуются друг с другом, но принципиально отличаются от таковых минералов другой генерации. На ранней стадии пластического сдвигового течения движения осуществлялись в западном направлении вдоль направления воздымания линейности L_6 [4]. Характер движений отражён в предпочтительных ориентировках кварца-I, плагиоклаза-I и биотита, возникших одновременно с минеральной линейностью растяжения L_6 . На поздней стадии движения происходили в направлении, перпендикулярном линейности растяжения, которая выступала как ось вращения [4]. Предпочтительные ориентировки кварца-II, плагиоклаза-II и биотита отражают латеральное растекание материала в направлении, перпендикулярном к линейности растяжения. Деформации ранней стадии осуществлялись в условиях метаморфизма амфиболитовой фации при более высоких температурах и давлении, чем деформации поздней стадии [2].

Выводы. Микроструктурный анализ предпочтительных ориентировок кварца, плагиоклаза и биотита показал, что они были созданы путём внутрикристаллической трансляции в течение палеопротерозойского структурно-метаморфического цикла, отвечающего пластическому сдвиговому течению (этап D_{6-7}) при смене кинематического плана движений. На ранней стадии тектогенеза движения осуществлялось в плоскости сланцеватости, обладающей высокой структурно-текстурной анизотропией, вдоль направления, ориентированного параллельно минеральной линейности L_6 , воздымающейся к западу (погружающейся к востоку) под углами 30-50°. Характер этих движений запечатлён в предпочтительных ориентировках осей [0001] кварца-I, [100] плагиоклаза-I и [100] биотита. На поздней стадии тектогенеза направление движений изменилось: они происходили по тем же плоскостям расланцевания, что и на ранней стадии, но перпендикулярно линейности L_6 . Эти движения зафиксированы в предпочтительной ориентировке осей [0001] кварца-II, [100] плагиоклаза-II и [100] биотита. Предпочтительные ориентировки кварца-II, плагиоклаза-II и биотита отражают латеральное растекание материала в направлении, перпендикулярном к линейности растяжения. Деформации ранней стадии осуществлялись в условиях метаморфизма амфиболитовой фации при более высоких температурах и давлении, чем деформации поздней стадии [2].

Благодарности. Автор выражает благодарность акад. РАН Ф.П. Митрофанову и д.г.-м.н. В.В. Балаганскому за ценные советы и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балаганский В.В., Козлова Н.Е., Королёва Л.И. Последовательность образования структурных форм в инфракompлексе // Воче-Ламбинский архейский геодинамический полигон Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1991. С. 40-44.
2. Беляев О.А. Метаморфизм кристаллических пород // Воче-Ламбинский архейский геодинамический полигон Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1991. С. 54-74.

3. Воче-Ламбинский архейский геодинамический полигон Кольского полуострова // Под ред. Ф.П. Митрофанова, В.И. Пожиленко. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1991. 196 с.
4. Казаков А.Н. Динамический анализ микроструктурных ориентировок минералов. Л.: Наука, 1987. 271 с.
5. Кислицын Р.В. Возраст и кинематика тектонических движений в ядре раннепротерозойского Лапландско-Кольского орогена. Автореф. дисс. к.г.-м.н. СПб., 2001. 21 с.
6. Кислицын Р.В., Балаганский В.В., Манттари И. и др. U-Pb возраст цирконов из габброноритов и габбро-анортозитов полигона Воче-Ламбина, Кольский полуостров // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3, № 2. С. 307-314.
7. Кислицын Р.В., Балаганский В.В., Манттари И. и др. Возраст заключительного этапа палеопротерозойской коллизии в ядре Лапландско-Кольского орогена, СВ Балтийского щита // Коллизионная стадия развития складчатых поясов. Тез. докл. межд. научн. конф. «VI Чтения А.Н. Заварицкого». Екатеринбург, 1-4 июня 2000 г. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2000. С. 56-57.
8. Королёва (Морозова) Л.Н. Особенности микроструктурных ориентировок кварца в гранитогнейсах полигона Воче-Ламбина, Кольский полуостров // Зап. ВМО. 1990. № 3. С. 60-64.
9. Митрофанов Ф.П., Виноградов А.Н., Петров В.П. Магматизм, метаморфизм и металлогения главных геодинамических единиц Кольского коллизии // Магматизм и геодинамика. Мат. I Всерос. петрогр. совещ. Кн. 1. Магматизм, метаморфизм и металлогения разных геодинамических обстановок. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1995. С. 139-140.
10. Green H.W., Griggs D.T., Christee J.M. Synthectionic and annealing recrystallization of fine-grained quartz aggregates // Experimental and natural rock deformation. Springer, 1970. P 18.
11. Nicolas A., Poirier I.P. Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. London: Wiley, 1976. 444 p.

К ВОПРОСУ О ПЕРВИЧНОЙ ПРИРОДЕ И ВОЗРАСТЕ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ГНЕЙСОВ КОЛЬСКОЙ СЕРИИ, ЦЕНТРАЛЬНО-КОЛЬСКИЙ БЛОК

Петровская Л.С.¹, Петров В.П.¹, Баянова Т.Б.¹, Петровский М.Н.¹,
Скиба Г.С.², Елизарова И.Р.², Тимофеева М.Г.¹

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, petrovskaya@geoksc.apatity.ru

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты

TO THE ISSUE OF THE ORIGIN AND AGE OF HIGH-CALCIC GNEISSES OF THE KOLA SERIES, CENTRAL KOLA BLOCK

Petrovskaya L.S.¹, Petrov V.P.¹, Bayanova T.B.¹, Petrovsky M.N.¹,
Skiba G.S.², Yelizarova I.R.², Timofeeva M.G.¹

¹ Geological Institute KSC RAS, Apatity, petrovskaya@geoksc.apatity.ru

² Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS, Apatity

Presented are results of petrological, geochemical and isotope-geochronological analysis of high-calcic gneisses of the Kola Series, Central-Kola block. On the basis of the geochemical data processing, an attempt to reconstruct the composition and origin of protolith has been made. U-Pb age of two metamorphism stages has been defined: the early granulitic (2733±5.1 Ma) and late amphibolite (2551.4±8.9 Ma) ones.

Изученный эндебит-гранулитовый комплекс развит в центральной части Кольского региона, который занимает краевую, северо-восточную часть Балтийского щита. В пределах района выделяется два комплекса гетерогенных архейских пород: супракрустальный, представленный гранулитами кольской серии (умереннокальцевыми гнейсами и впервые выявленными в Кольском регионе высококальцевыми гнейсами) и интрузивный, включающий эндебиты, куммингтонит-биотитовые ортогнейсы, габбро, плагиомикроклиновые граниты и жильные гранитоидные образования (рис. 1). По результатам проведенных ранее исследований эндогенная геологическая история эндебит-гранулитового комплекса охватывает 2.72-1.81 млрд. лет [8, 9].

Высококальцевые гранат-биотитовые гнейсы кольской серии представлены среднезернистыми гнейсовидными породами серого цвета. Структура порфириобластовая за счёт выделений граната. Структура основной ткани – это сочетание лепидогранобластовой и гранобластовой с элементами катакластической. Главный породообразующий минерал – битовнит-анортит – 45-70 %, содержание кварца в породе – 20-40 %, калиевого полевого шпата – 0-2 %. Из цветных минералов присутствуют: гранат (1-5 %),

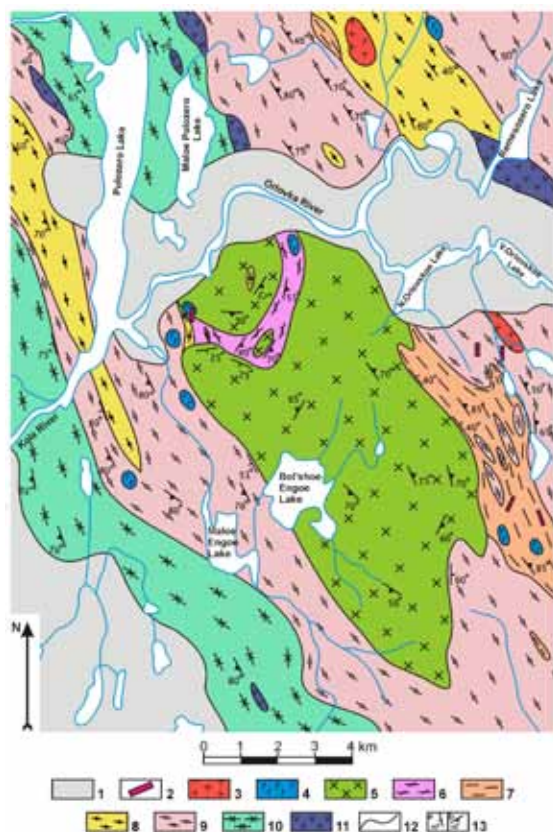


Рис.1. Обзорная геологическая карта района Пулозеро – Полнек-Тундра (по материалам С.А. Дюкова (1957); В.В. Балаганского, М.Н. Богдановой (1987) и личным наблюдениям Л.С. Петровской, М.Н. Петровского [9]). 1 – четвертичные отложения; 2 – пегматоидные жилы; 3 – плагиомикроклиновые граниты; 4 – метагаббро; 5 – эндербиты варьирующего состава от кварцевого диорита до плагиогранита; 6 – высококальциевые гранат-биотитовые и биотитовые гнейсы; 7 – двуслюдяные гнейсы; 8 – гранат-силлиманит-биотитовые гнейсы с подчиненными прослоями биотитовых и гранат-биотитовых гнейсов; 9 – гранат-биотитовые гнейсы с прослоями гранат-силлиманит-биотитовых и биотитовых гнейсов; 10 – пироксеновые и амфибол-пироксеновые гнейсо-диориты, диориты и частично гранодиориты; 11 – амфиболиты; 12 – геологические границы; 13 – элементы залегания: а) контактов, б) гнейсовидности.

состав которого соответствует пироп-альмандиновому ряду, ортопироксен (0-0.5 %), красно-коричневый биотит (от 5 % до 20 %), кианит (0-0.5 %), силлиманит (0-0.8 %). Вторичные минералы представлены хлоритом, эпидотом, мусковитом, серицитом. Акцессорные – цирконом, монацитом, муассанитом, рутилом, апатитом, титанитом и магнетитом. Химический состав высококальциевых гнейсов: SiO_2 – 62.28-72.32; TiO_2 – 0.34-1.04; Al_2O_3 – 13.83-16.80; Fe_2O_3 – 0.86-2.39; FeO – 1.54-3.95; MnO – 0.03-0.25; MgO – 2.06-3.89; CaO – 3.69-5.71; Na_2O – 0.21-1.62; K_2O – 1.40-2.65 (мас. %).

Супракрустальные породы комплекса, представленные глинозёмистыми умеренно- и высококальциевыми гнейсами, по содержанию кремнезёма соответствуют породам среднего и кислого составов, имеют нормальную щёлочность и в основном калиевую и калиево-натриевую специализацию. На вариационных диаграммах Харкера видны главные особенности распределения петрогенных элементов. TiO_2 , FeO , MgO , Al_2O_3 имеют сходные черты распределения. Для них характерно снижение содержания одновременно с ростом содержания SiO_2 , что хорошо коррелируется с поведением их минералов-концентраторов: в породах наблюдается снижение количества граната, биотита, магнетита и сульфидов от средних к кислым разностям. Умеренно- и высококальциевые гнейсы различаются по содержанию CaO , Na_2O и FeO . В высококальциевых гнейсах содержания CaO почти в два раза выше, а Na_2O – в 3-4 раза ниже, чем в умереннокальциевых при близких содержаниях кремнезёма. Это выражается в специфическом минеральном составе высококальциевых гнейсов: при содержании SiO_2 62.28-72.32 мас.% – плагиоклаз в породах представлен битовнит-анортитом.

В результате поиска в литературе сведений о породах, аналогичных по минеральному и химическому составу высококальциевым гнейсам, найден химический анализ с минеральным парагенезисом $\text{Gr}+\text{Bi}+\text{Pl}_{62}+\text{Kv}$ [7]. Гнейс отобран в районе пос. Луостари и находится в коллекции О.А. Беляева. При сопоставлении образца с изученными высококальциевыми гнейсами выяснилось, что у него высокий номер плагиоклаза ($\text{An}=62\%$), но химический анализ показывает, что при близких содержаниях SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO образец 189 имеет большие содержания FeO , Na_2O , MnO и меньшие – Fe_2O_3 , MgO , K_2O относительно содержаний данных элементов в высококальциевых гнейсах участка Полнек-Тундры. В разрезе Кольской сверхглубокой скважины [3, 4] описываются биотитовые гнейсы с высококальциевыми минералами, в которых плагиоклаз по составу соответствует олигоклазу, а цоизит и ортит присутствуют в качестве акцессорных минералов. Таким образом, породы не сходны с изученными высококальциевыми гнейсами кольской серии.

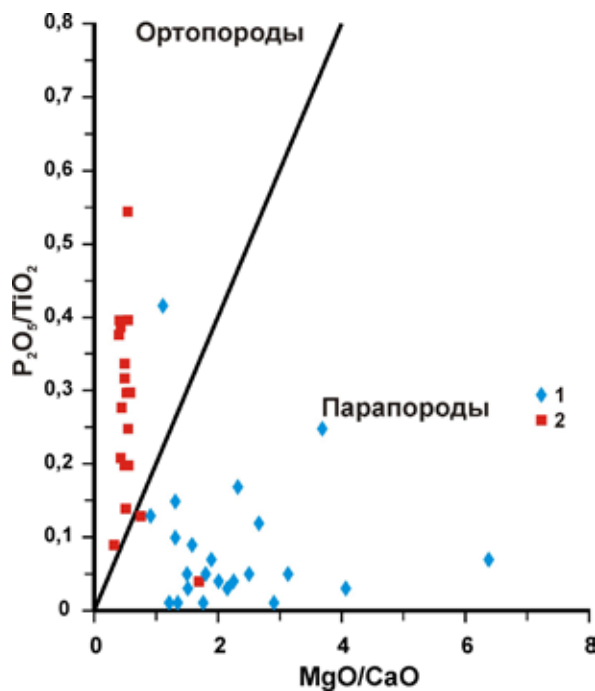


Рис. 2. Диаграмма P_2O_5/TiO_2 – MgO/CaO для гнейсов кольской серии [16]. 1 – умереннокальциевые гнейсы; 2 – высококальциевые гнейсы.

Титовского, Терского, Аннамско-Хихнярвинского [7] и Центрально-Кольского блоков Кольского региона [1]. Расположение полей, образованных точками составов этих пород, сходно с положением фигуративных точек гнейсов кольской серии района Пулозеро – Полнек-Тундры. Также они частично охватывают поля осадочных пород и вулканитов, что согласуется с их предполагаемой осадочно-вулканогенной при-

Для реконструкции первичной природы гнейсов кольской серии Центрально-Кольского блока использован ряд классификационных диаграмм. Анализ диаграммы в координатах P_2O_5/TiO_2 – MgO/CaO (рис. 2) [16] показывает, что большая часть точек составов высококальциевых гнейсов находятся в поле ортопород, а точки составов умереннокальциевых гнейсов располагаются только в поле парапород. С помощью классификационных диаграмм, основанных на соотношении главных петрогенных элементов: ФАК (рис. 3) А.А. Предовского [10], бинарная диаграмма Н. де Ля Роша [12] с координатами $x = Al/3 - Na$, $y = Al/3 - K$ (рис. 4), диаграмма М.И. Дубровского и А.Н. Микляева [2] $Qu_{нор} - [Al - (2Ca + Na + K)]$ (рис. 5), сделана попытка петрогеохимической реконструкции протолитов гнейсов кольской серии Центрально-Кольского блока. Фигуративные точки составов умеренно- и высококальциевых гнейсов кольской серии на диаграммах располагаются как в поле осадочных, так и в поле изверженных пород, что можно объяснить смешанным осадочным, осадочно-вулканогенным и вулканогенным составом исходных пород. Для сравнения взяты составы архейских супракрустальных пород

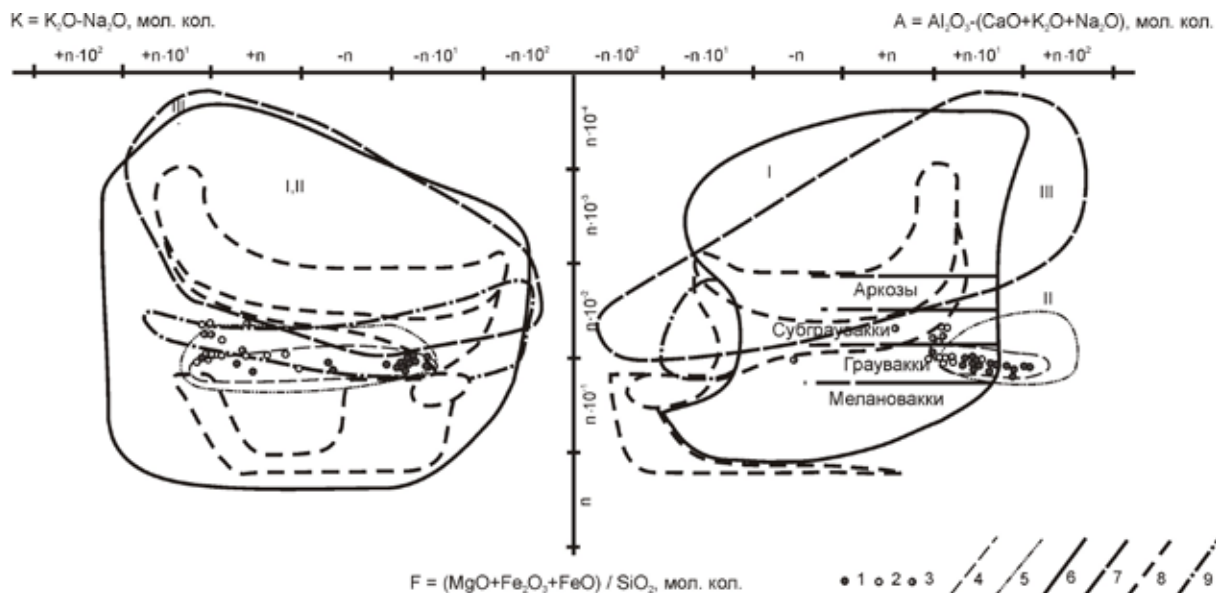


Рис. 3. Положение гнейсов кольской серии на диаграмме Предовского ФАК [10] для реконструкции исходного состава метаморфических пород.

1 – умереннокальциевые гнейсы; 2-3 – высококальциевые гнейсы: 2 – гранат-биотитовые, 3 – биотитовые; 4-5 – поля архейских супракрустальных пород: 4 – кольский комплекс Терского, Титовского и Аннамско-Хихнярвинского блоков (Петров и др., 1986), 5 – кольский комплекс Центрально-Кольского блока (Авакян, 1992); 6 – границы поля зернистых осадочных пород (в правой части диаграммы) и объединённого поля обломочных пород и глин (в левой части); 7 – граница поля хемогенных силицитов; 8 – границы полей магматических пород; 9 – границы поля щелочных магматитов. Поля осадочных и вулканогенно-осадочных пород: I – зернистые осадочные и смешанные породы; II – пелиты; III – хемогенные силициты.

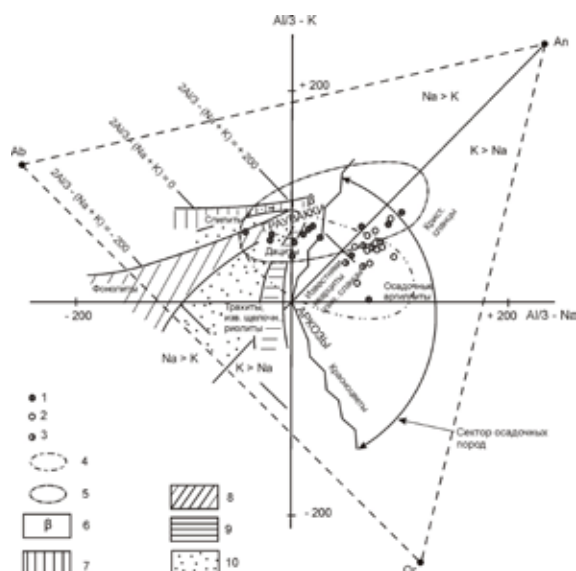


Рис. 4. Положение гнейсов кольской серии района Пулозеро–Полнек-Тундры на диаграмме $Al/3-Na$ vs $Al/3-K$ [12]. 1 – умереннокальциевые гнейсы; высококальциевые гнейсы: 2 – гранат-биотитовые, 3 – биотитовые; поля архейских супракrustальных пород: 4 – кольский комплекс Терского, Титовского и Аннамско-Хихнаярвинского блоков [7], 5 – кольский комплекс Центрально-Кольского блока [1]; поля составов: 6 – базальты; 7 – спилиты; 8 – вулканы щелочно-натрового атлантического типа (и соответствующих щелочных интрузивных пород); 9 – вулканы известково-щелочного тихоокеанского типа (и известково-щелочных интрузивных пород); 10 – вулканы промежуточного типа (и интрузивных пород того же состава).

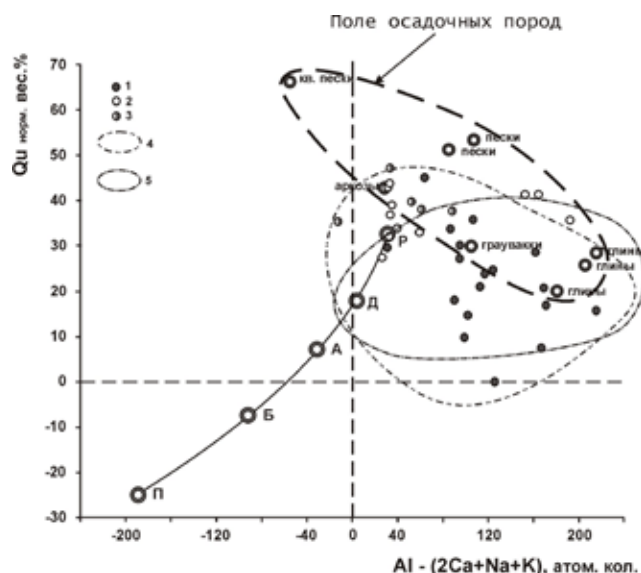
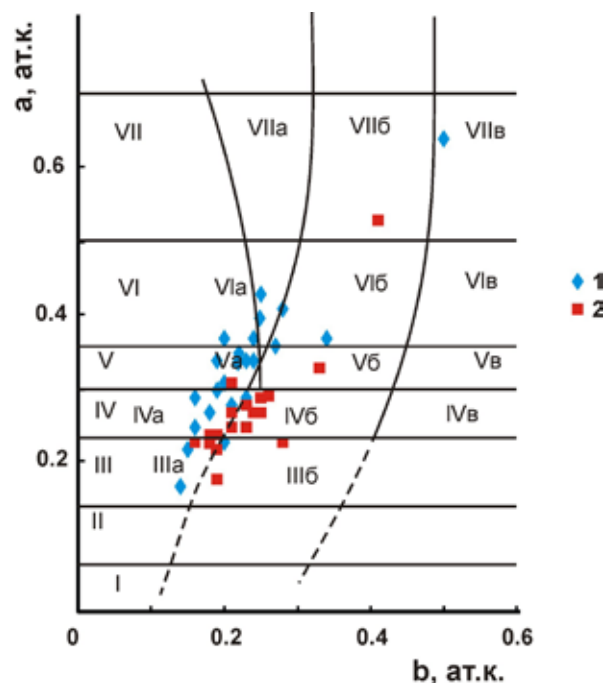


Рис. 5. Положение гнейсов кольской серии района Пулозеро – Полнек-Тундры на диаграмме Qm vs $[Al - (2Ca+Na+K)]$ [2]. Средние типы: П – пикриты, Б – базальты, А – андезиты, Д – дациты, Р – риолиты (Соловьёв, 1970); пески, аркозы, граувакки и глины (Ронов, и др., 1963; 1970). 1 – умереннокальциевые гнейсы; высококальциевые гнейсы: 2 – гранат-биотитовые, 3 – биотитовые; поля архейских супракrustальных пород: 4 – кольский комплекс Терского, Титовского и Аннамско-Хихнаярвинского блоков [7], 5 – кольский комплекс Центрально-Кольского блока [1].

Рис. 6. Классификационная диаграмма а-б для гнейсов кольской серии.

1 – умереннокальциевые и 2 – высококальциевые гнейсы кольской серии. Поля по А.Н. Неёлову [6]. I – мономиктовые псаммитолиты, ультрасилициты; II – олигомиктовые псаммитолиты, силициты; III – кислые туфы, субсилициты, IIIa – аркозы, субаркозы, IIIб – граувакковые песчаники; IVa – полимиктовые алевролиты, IVб – граувакковые алевролиты, пелито-алевролитовые аргиллиты, туффиты основного состава, глинозёмистые граувакки; V, Va – алевропелитовые аргиллиты, Vб – карбонатистые, железистые; VI, VIa – пелитовые аргиллиты, VIб – карбонатистые, железистые; субсилиты; VII – пиррофиллитовые, VIIa – иллитовые, гидрослюдистые и др., VIIб – карбонатистые, железистые, VIIв – карбонатные.



родой. Выявленное на классификационных диаграммах при реконструкции первичной природы петрохимическое сходство гнейсов кольской серии района Пулозеро – Полнек-Тундра с позднеархейскими супракrustальными гранулитовыми комплексами Кольского п-ова позволяет предположить, что исходными для них также были осадочные и вулканогенно-осадочные породы.

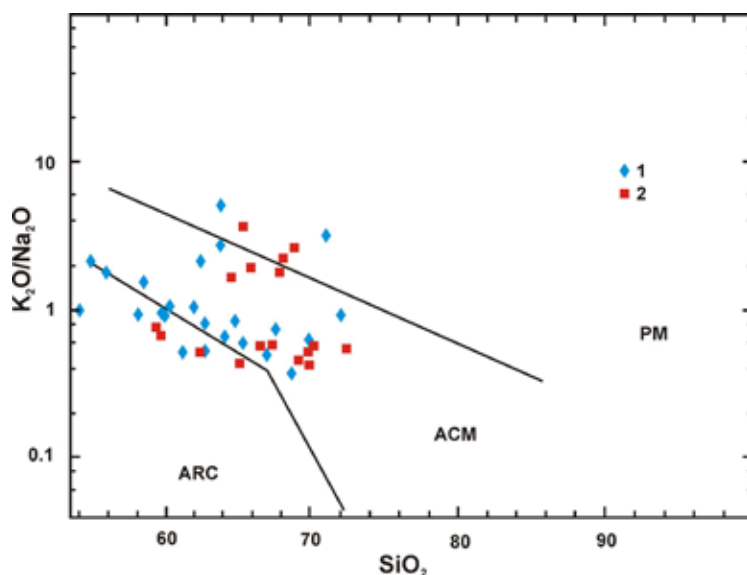


Рис. 7. Диаграмма $K_2O/Na_2O - SiO_2$ по [13]. Бассейны тектонической обстановки: РМ – пассивных окраин, АСМ – активных континентальных окраин, АРС – океанических дуг. 1 – умереннокальциевые гнейсы кольской серии, 2 – высококальциевые гнейсы кольской серии.

На диаграмме А.Н. Неёлова [6] (рис. 6) для определения исходной природы метасадочных пород точки составов высококальциевых гнейсов характеризуются субгоризонтальным трендом и располагаются в пределах полей граувакковых песчаников (Шб), аркозов и субаркозов (Ша), а также полимиктовых (IVа) и граувакковых (IVб) алевролитов и туффитов основного состава. Составы умереннокальциевых гнейсов характеризуются субвертикальным трендом и более низкими значениями параметра b в связи с более низким содержанием CaO . Точки их составов находятся в диапазоне полей от аркозов, субаркозов (Ша) до полей, соответствующим пелитовым аргиллитам (VIа), что отражает рост доли глинистого компонента.

Для определения первичной природы гнейсов кольской серии района Пулозеро – Полнек-Тундра была дополнительно использована дискриминантная функция (DF) и уравнение, выведенное Д.М. Шоу [14]. $DF = 10.44 - 0.21 SiO_2 - 0.32 Fe_2O_3(общ) - 0.98 MgO + 0.55 CaO + 1.46 Na_2O + 0.54 K_2O$. Оно применимо только для кварц-полевошпатовых пород с содержанием $MgO < 6\%$ и $SiO_2 < 90\%$. Гнейсы кольской серии отвечают этим требованиям. Обычно положительное значение DF говорит о магматическом происхождении исходных пород, в то время как отрицательное значение указывает на их осадочное происхождение. Для всех разновидностей кольских гнейсов района Пулозеро – Полнек-Тундры получены отрицательные значения DF. В умереннокальциевых гнейсах они варьируют от -1.69 до -4.71, в высококальциевых гнейсах – от -0.10 до -5.46.

Геодинамические условия формирования осадочных пород, исходные для гнейсов кольской серии, можно косвенно оценить с помощью дискриминантной диаграммы $SiO_2 - (K_2O/Na_2O)$ по [13]. На ней (рис. 7) значительное количество фигуративных точек составов высококальциевых гнейсов находится в областях значений, характерных для активных континентальных окраин. Точки составов умереннокальциевых гнейсов располагаются на границе полей активных континентальных окраин и островодужных обстановок. Спектры распределения РЗЭ, нормированные по хондриту [15], характеризуются отрицательной европиевой аномалией как для умеренно- ($Eu/Eu^* = 0.45-0.81$), так и для высококальциевых ($Eu/Eu^* = 0.58-0.74$) гнейсов кольской серии и имеют отрицательный наклон. Соотношение лёгких и тяжёлых РЗЭ заметно варьирует.

Согласно С.М. Мак-Леннану и С.Р. Тейлору [5, 11] архейские осадочные породы можно рассматривать как источник информации о составе и природе обнажённой части архейской коры. Источником сноса осадочного материала служили все распространённые типы архейских магматических пород. Исходя из систематических вариаций распределения элементов-примесей (РЗЭ, La/Sc, Co/Th) в архейских осадочных породах, исследователи установили, что преобладающим источником сноса были широко распространённые в архее бимодальные серии основных и кислых изверженных пород, присутствующих примерно в равных количествах. Сделан вывод о значительно менее дифференцированном составе архейской верхней коры по сравнению с современной корой.

Проанализировав данные по РЗЭ из глинозёмистых гнейсов Центрально-Кольского блока [1] и модель, предложенную С.М. Мак-Леннаном и С.Р. Тейлором [5, 11], можно предположить, что гнейсы кольской серии района Пулозеро – Полнек-Тундра также являются высокометаморфизованными и мигматизированными продуктами эрозии и смешения выветривавшихся пород бимодальных вулканоплутонических комплексов.

В высоко- и умереннокальциевых гнейсах кольской серии зафиксированы два этапа минералообразования. Ранний минеральный парагенезис представлен $\pm \text{Opx} + \text{Grt}_{59-69} + \text{Bt}_{32-45}$ (коричневый) + $\text{Pl}_{69-99} \pm \text{Kfsp} + \text{Qtz}$; поздний – $\pm \text{Di} + \text{Grt}_{74-81} + \text{Bt}_{35-38}$ (зелёный) + $\text{Pl}_{63-92} + \text{Qtz}$.

Для определения U-Pb возраста этапов минералообразования в высококальциевых гнейсах была отобрана проба Р-219 весом ~ 30 кг. Породы серого цвета, среднезернистые, гнейсовидные. Структура порфириобластовая за счёт выделений граната, структура основной ткани характеризуется сочетанием лепидогранобластовой, гранобластовой с элементами катакластической. Минералогическое и изотопно-геохронологическое изучение акцессорных цирконов в высококальциевых гнейсах кольской серии показало разновозрастные генерации этого минерала, отвечающие двум этапам минералообразования (метаморфизма) в данной породе. Ранняя генерация цирконов представлена призматическими прозрачными кристаллами изометрического облика светло-коричневого цвета с алмазным блеском, средние размеры – 0.09×0.09 мм, $K_u = 1$. Масса среднего кристалла составляет 3×10^{-6} г. Концентрация U (до 90 ppm) и Pb низкие (до 50 ppm). По генезису цирконы отнесены к гранулитовым. U-Pb возраст цирконов ранней генерации определён в 2733 ± 5.1 млн. лет при СКВО=0.4 (рис. 8). Этот возраст интерпретируется как время проявления метаморфизма гранулитовой фации в высококальциевых гранат-биотитовых гнейсах кольской серии. Он близок по времени проявления гранулитового метаморфизма в умереннокальциевых гнейсах кольской серии (2724 ± 49 млн. лет).

Поздняя генерация цирконов представлена призматическими кристаллами гиацинтового-цирконового типа, водяно-прозрачного цвета со стекляннным блеском. Средние размеры – 0.123×0.07 мм, $K_u = 1.8$. Масса среднего кристалла составляет 2.4×10^{-6} г. По высоким концентрациям U (125-250 ppm) и Pb (120-220 ppm) генезис таких цирконов может быть метаморфическим и соответствует амфиболитовой фации метаморфизма. U-Pb возраст цирконов поздней генерации определён в 2551.4 ± 8.9 млн. лет при СКВО=0.33 (рис. 8). Этот возраст интерпретируется как время проявления наложенного метаморфизма амфиболитовой фации в высококальциевых гранат-биотитовых гнейсах кольской серии, что близко по времени проявления наложенного метаморфизма в умереннокальциевых гнейсах кольской серии (2568 ± 10 млн. лет).

В высококальциевых гнейсах Центрально-Кольского блока зафиксировано проявление двух этапов регионального метаморфизма: раннего с возрастом (2733 ± 5.1 млн. лет) и позднего наложенного амфиболитового метаморфизма с возрастом 2551.4 ± 8.9 млн. лет, что соответствует проявлению регионального метаморфизма в умереннокальциевых гнейсах [8, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авакян К.Х. Геология и петрология Центрально-Кольской гранулит-гнейсовой области архея. М.: Наука, 1992. 168 с.
2. Дубровский М.И., Микляев А.Н. Геология, вещественный состав и генезис «гиперстеновых диоритов» восточного предгорья Главного хребта // Основные и ультраосновные породы Кольского полуострова и их металлогения. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1975. С. 91-108.
3. Кольская сверхглубокая. Исследования глубинного строения континентальной коры с помощью Кольской сверхглубокой скважины / Ред. Е.А. Козловский. М.: Недра, 1984. 490 с.
4. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований. Ред. В.П. Орлов, Н.П. Лаверов. М.: МФ «ТЕХНОНЕФТЕГАЗ», 1998. 260 с.
5. Мак-Леннан С.М., Тейлор С.Р. Архейские осадочные породы и их соотношения с составом архейской континентальной коры // Геохимия архея. М.: Мир, 1987. С. 68-97.
6. Неёлов А.Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. Л.: Наука, 1980. 100 с.

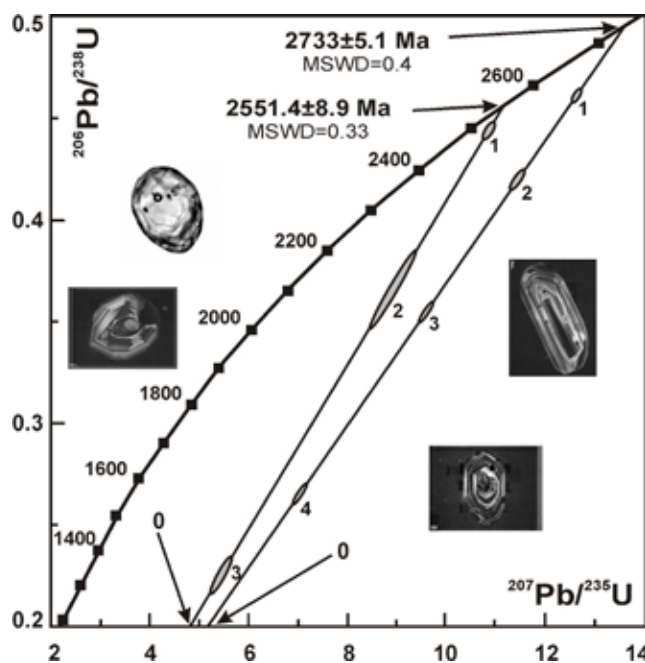


Рис. 8. U-Pb диаграмма с конкордией для цирконов из высококальциевых гнейсов кольской серии.

7. Петров В.П., Беляев О.А., Волошина З.М. и др. Метаморфизм супракрустальных комплексов раннего докембрия: северо-восточная часть Балтийского щита. Л.: Наука, 1986. 272 с.
8. Петровская Л.С., Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б. и др. Этапы и условия формирования архейского энтербит-гранулитового комплекса района Пулозеро – Полнек-Тундра Центрально-Кольского блока, Кольский полуостров // Докл. АН. 2007. Т. 416. № 3. С. 370-373.
9. Петровская Л.С., Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б. и др. Неоархейский энтербит-гранулитовый комплекс района Пулозеро – Полнек-Тундра Центрально-Кольского блока: этапы и термодинамические режимы развития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. 78 с.
10. Предовский А.А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л.: Наука, 1980. 152 с.
11. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора её состав и эволюция. Рассмотрение геохимической летописи, запечатлённой в осадочных породах. М.: Мир, 1988. 384 с.
12. La Roche H., Roubault M. Comportement geochemique differentiel de Na et Al dans les formations volcaniques et sedimentaires: un guide pour l'etude des formations metamorphiques et plutoniques // Comptes Rendus. Acad. Sci. Paris. 1968. V 267. P 39-42.
13. Roser B.D., Korsch R.J. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO_2 content and $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio // J. Geol. 1986. V 94. N 5. P 119-139.
14. Shaw D.M. The origin of the Apsley gneiss, Ontario // Can. J. Earth Sci. 1972. V 9. P 18-35.
15. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
16. Werner C.D. Saxonian granulites – a contribution to the geochemical diagnosis of original rocks in high metamorphic complexes // Gerlands Beitr. Geophys. 1987. V 96. N 3-4. P 271-290.

ЛИКВАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Светов С.А.¹, Смолькин В.Ф.², Парамонов А.С.¹

¹ Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, ssvetov@krc.karelia.ru

² Государственный геологический музей им. В.И. Вернадского РАН, Москва, vsmolkin@sgm.ru

LIQUATION DIFFERENTIATION IN SILICATE SYSTEMS: DISTRIBUTION OF RARE AND RARE METAL ELEMENTS

Svetov S.A.¹, Smol'kin V.F.², Paramonov A.S.¹

¹ Institute of Geology KarSc RAS, Petrozavodsk, ssvetov@krc.karelia.ru

² V.I. Vernadsky's State Geological Museum RAS, Moscow, vsmolkin@sgm.ru

The article provides new data on the high-precision LA-ICP-MS geochemical study of silicate immiscibility products in the Palaeoproterozoic (Suisarian) picrobasaltic volcanites in the Yalguba Ridge section (Central Karelia). Results of the geochemical study of the liquation phases mineral parageneses and composition have been presented. It has been defined that the composition of the pre-liquation melt corresponds with that of picrobasalt. The latter is geochemically similar to the I-type matrix. The liquation fractionation in the picritic melt was initiated by the crustal material contamination. The liquation differentiation was multi-stage and traced all stages of the melt outflow.

Ликвационное разделение силикатного расплава широко проявлено на микро- и макроуровнях в высокомагнезиальных вулканитах докембрия Фенноскандинавского щита: в коматиитах мезоархей (Койкарская [6], Костомукшская структуры), андезибазальтах и базальтах сумия Центр. Карелии (Эльмусская, Семченская, Кумсинская структуры), пикритах, ферропикритах и базальтах ятулия и людиковия (Печенгская [9, 10] и Ялгубская структуры [2, 4, 5, 7]). Самое распространённое проявление несмесимости в природных силикатных расплавах – вариолитовые (глобулярные) текстуры, получившие название за характерную бугристую поверхность, образовавшуюся в результате выветривания.

Изучение процессов ликвационного разделения расплавов привлекало внимание геологов ещё в середине XIX в. Согласно Ф.Ю. Левинсон-Лессингу, начало исследованиям вариолитов в России положено А.А. Иностранцевым на Ялгубском кряже в Центр. Карелии в 1874 г. [2]. В зарубежной геологической

литературе классические описания вариолитовых лав приводятся для архейских базальтовых коматиитов зеленокаменного пояса Барбертон, ЮАР [14] и толеитовых лав района Роюн-Наранда зеленокаменного пояса Абитиби [15], базальтовых лавовых озёр вулканов Килауэ и Макапухи о. Гавайи и высокожелезистых базальтов Гренландии [13].

Образование вариолитовых структур в природных силикатных расплавах большинством исследователей трактуется как результат эволюции магм в ходе ликвационной дифференциации [2-5, 11-12]. К концу XX в. вариолитовые структуры неоднократно воссоздавались в ходе многочисленных экспериментов по плавлению и кристаллизации природных и близким к ним базальтовых составов [4, 5, 11, 12]. Это подтвердило сделанные ранее выводы и пополнило фактический и экспериментальный материал по условиям существования силикатной несмесимости в природных системах.

Цель данной работы – прецизионная геохимическая характеристика ликвационных фаз на примере классического объекта – вариолитов Ялгубского кряжа, ставших всемирно известными благодаря работам Ф.Ю. Левинсон-Лессинга. Подробное описание их морфологических типов и детальное минералогическое микронзондовое исследование продуктов ликвационной дифференциации выполнено ранее [7, 8]. В настоящей работе авторы приводят краткую геологическую характеристику объекта исследования и детально останавливаются на последних результатах изучения распределения примесных элементов в силикатных системах, имеющих внутреннюю несмесимость. Термин «вариолит» в работе используется для обозначения вулканических пород с характерными признаками ликвационных текстур (наличием микровариолей, вариолей и/или линз контрастного состава). «Вариоль» и «матрикс» – это контрастные продукты ликвационного разделения первично гомогенного расплава, диагностируемые на макро- и микроуровнях, при этом термин «вариоль» применяется для описания округлых образований более кислого состава, часто с радиально-лучистыми микроструктурами, а «матрикс» – более основной части расплава, выступающей в роли «цементирующего» субстрата. Термин «глобула» используется для описания более раскристаллизованных образований и является аналогом термина «вариоль».



Рис. 1. Разрез Ялгубского кряжа и морфология ликвационных образований: а – скопление ликвационных образований (отдельных вариолей и ликвационных пятен) в кровельной части лавового потока, формирующих породу на 85-90 % объёма; б – переслаивание зон ликвата (светлое, слой L2), представленных скоплением микроглобул с прослоями расплава (более тёмные участки, слой L1), содержащего единичные вариоли; в – кровля лавового потока, содержащая скопления и единичные крупные зональные глобулы с более тёмными ядрами (размер глобул – 0.3-2 см); д – ликвационная дифференциация в подушечных лавах. В краевых зонах подушки присутствуют ликвационные плёночные образования мощностью до 1-2 мм, в ядре подушки – вариоли и ликвационные линзы.

Вариолиты Ялгубского кряжа располагаются в пределах Онежской мульды. По составу они отвечают пикритам и пикробазальтам, которые вместе с базальтами, трахибазальтами, их туфами и терригенными осадками составляют суйсарскую свиту, прорываемую Кончозёрским силлом возрастом 1980 млн. лет [1]. В разрезе суйсарской свиты выделяются 4 пачки общей мощностью до 400 м. Разрез Ялгубского кряжа (рис. 1) характеризует верхнюю часть суйсарского вулканогенно-осадочного комплекса. Он сформирован мощными (3-18 м) лавовыми потоками массивных и подушечных базальтов, чередующихся с потоками плагиопорфировых базальтов и маломощными (0.4-4.0 м) прослоями основных туфов. Для большинства лавовых потоков характерно проявление внутренней дифференциации. Она выражается в наличии различных по морфологии зон ликвации, формирующих линзовидные скопления (рис. 1 а-д) со следами остаточных течений и чётко диагностируемые афанитовые зоны закалки. Ликвационные текстуры (вариолиты, скопления вариолей, линзы контрастного состава) отмечаются в массивных и подушечных лавовых потоках и покровах различной мощности. В большинстве лавовых тел концентрация вариолей по направлению к кровле значительно возрастает. При этом в центральных и прикровельных частях потоков формируются линзовидные скопления, трассируемые в скальных выходах на десятки метров и чередующиеся с участками матрикса с единичными глобулами.

Изучение морфологии вариолитов, их внутреннего строения, структуры, состава минеральных фаз и геохимического состава отдельных зон, фазовых границ между несмешивающимися компонентами и мультиэлементное картирование отдельных вариолей проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH фирмы Tescan с энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 фирмы Oxford Instruments в Институте геологии КарНЦ РАН. По размеру, морфологии и строению выделяются следующие виды ликвационных обособлений: 1) крупные вариолы (0.5-5 см) (рис. 2) с зональным строением; 2) мелкие вариолы до 0.5 см с внутренним однородным строением, часто формирующие линзы и аморфные скопления; 3) микровариолы (0.05-0.3 см) с однородным внутренним строением; 4) крупные линзы мощностью 0.1-1.5 м, сформированные в результате слияния и отдельных глобул; 5) плёночные обособления с чёткими фазовыми границами в зонах закалки лавовых тел мощностью 0.01-0.2 мм [7, 8].

Все ликвационные образования имеют чёткие, уверенно диагностируемые на макро- и микроуровнях границы фазового раздела ликват-матрикс (рис. 2с: зона внешнего контакта мениска глобулы с матриксом). Структура вариолы и линз может быть радиально-лучистой или сформированной игольчатыми микролейстами клинопироксена – авгита в стекловатой однородной массе. Матрикс вариолита выполнен плагиоклаз-пироксен-амфибол-хлоритовым материалом и хлоритизированным, биотитизированным и эпидотизированным стеклом. Ядра в вариолях имеют лучисто-волокнистое строение, сложены волокнами и микролитами плагиоклаза. В основной массе и внутри вариолей встречаются вкрапленники моноклинного пироксена. В редких случаях в ядрах крупных вариолей размером около 2.5 см обнаружены миндалины размером до 0.5 мм, сложенные кварц-карбонатным материалом с включениями пирита. Микровариолы (< 0.7 мм) выполнены стекловатой массой с игольчатыми или таблитчатыми микролейстами авгита.

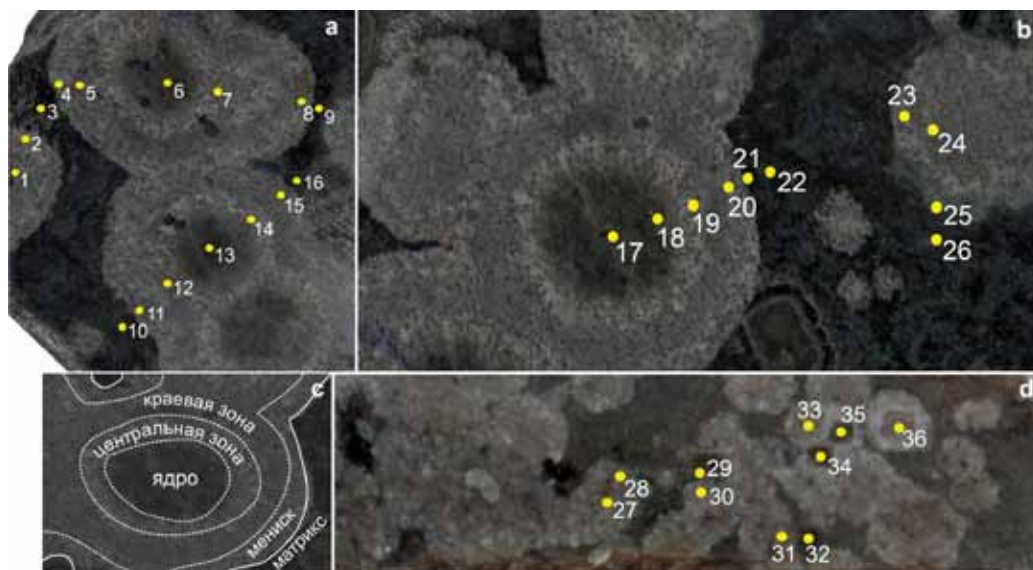


Рис. 2. Внутреннее строение вариолей и положение точек LA-ICP-MS анализа: а, б – крупные зональные вариолы в кровле массивного лавового потока; с – внутренняя зональность глобул; д – зона микровариолей в лавовом потоке.

Исследования минеральных агрегатов на микрозонде установили, что у клинопироксенов в вариолях внутренняя зональность. В кристаллах от центра к краю уменьшается содержание (масс. %) SiO_2 – от 54.77 до 48.14 и MgO – от 18.38 до 10.38. В краевой зоне содержание Al_2O_3 достигает 8.43 и TiO_2 – 2.26 масс. %; концентрация щелочей в них минимальная, и только в отдельных точках содержание Na_2O повышается до 1.79-1.82 и K_2O – до 0.5 масс. %. Химический состав клинопироксена в стекловатом матриксе подобен составу клинопироксена из центра вариолей. По классификации [16] они относятся к авгиту с величиной железистости (F) от 19.70 % до 42.40 %. Химический состав авгита свидетельствует о его сквозном характере. Он кристаллизуется до и во время ликвации расплава, что отражается в его зональности.

Стекловатый базис в ядрах вариолей выполнен мелкокристаллическим дендритовидным, игольчатым, радиально-лучистым агрегатом калиевого полевого шпата. Размер кристаллов – менее 50-60 мкм. Химический состав колеблется в следующих пределах (масс. %): SiO_2 – от 62.74 до 66.29, Al_2O_3 – от 16.49 до 17.98, K_2O – от 13.67 до 15.39. В стекловатой массе в виде удлинённых кристаллов присутствует плагиоклаз размером до 20 мкм состава $\text{Alb}_{2.21-13.50}$. Плагиоклаз сходного состава присутствует и в матриксе вариолитов. В качестве акцессорных минералов в матриксе и глобулах встречаются эпидот, сфалерит, халькопирит, галенит, магнетит и единичные зёрна самородного серебра. Размер зёрен – до 10 мкм. По химическому составу все выделенные разновидности ликвационных обособлений (вариоли, линзы, плёнки) отвечают ряду андезит-риолит при доминировании в ликвате дацитовых и риодацитовых составов с кремнекислотностью 61-75 масс. %.

Содержание петрогенных элементов в ликвате значительно варьирует (масс. %): SiO_2 – от 56.62 до 84.66; TiO_2 – от 1.25 до 1.82; Al_2O_3 – от 5.36 до 16.78; FeO (суммарное) – от 2.84 до 7.40; MgO – от 0.36 до 9.95; CaO – от 1.53 до 11.77; Na_2O – от 0.29 до 8.03; K_2O – от 0.35 до 10.39. Повышенной щёлочностью обладают краевые зоны крупных вариолей. Состав микровариолей, не имеющих дифференцированного строения, близок к составу краевых зон крупных вариолей. Концентрация петрогенных элементов в них определена в следующих пределах (масс. %): 58.52-60.42 SiO_2 , 1.08-1.47 TiO_2 , 11.43-14.34 Al_2O_3 , 4.75-5.60 FeO , 2.96-6.49 MgO , 6.13- 8.53 CaO , < 0.39 Na_2O и 7.97-10.63 K_2O . В породах, подвергнутых ликвационному разделению, установлена неоднородность состава матрикса. Так, наряду с зонами, состав которых отвечает пикриту с содержанием (масс. %) SiO_2 – 42.07 ± 3.45 , MgO – 8.50 ± 0.63 и TiO_2 – 1.45 ± 0.09 , выявлены небольшие реликтовые участки матрикса высококремнистого типа с SiO_2 = 52-55 и с повышенным содержанием $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ = 7-8.

Авторы провели прецизионное исследование распределения трасс-элементов (рис. 3) в ликвационных фазах образцов пикробазальтов (привязка проб показана на рис. 2). Для анализа использовался квадрупольный масс-спектрометр X-SERIES 2 фирмы Terhmo Scientific и приставка лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave Research). Система UP MACRO включает учетверённый по частоте лазер Nd: YAG с длиной волны 266 нм. Анализ химического состава проводился при следующих параметрах работы лазера: энергия – 0.133 мДж, скорость сканирования – 70 $\mu\text{м}/\text{сек.}$, скорость повторения – 10 Гц. Размер пятна в эксперименте был увеличен до 515 $\mu\text{м}$. Для очистки возможного загрязнения исследуемого образца поверхностная часть пробы испарялась, проводился холостой проход лазером без измерений с идентичными параметрами. Количественный анализ осуществлялся по внешней калибровке (стандарт – NIST612).

Задачей авторов было изучение состава вариолитовых обособлений и матрикса для различных типов вариолитовых лав Ялгубского кряжа. По результатам исследований сформирована база данных, включающая более 50 прецизионных анализов составов ликвационных фаз, выполненных на 43 элемента (Li, Be, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U).

На основе полученных результатов установлено:

1) Геохимический анализ составов матрикса из морфологически различных вариолитовых лав, содержащих микро- и макровариоли, линзы и прочие крупные пятнообразные обособления, подтвердил его неоднородность. Это позволило выделить 2 основных химических типа матрикса: **I тип** характеризуется пологим распределением REE (рис. 3), подобным N-MORB базальтам, с низким уровнем LREE, высокими концентрациями Ni (150-180 ppm), Cr (350-500 ppm). Этот тип имеет следы коровой контаминации, что маркируется аномально высокими содержаниями Rb, Ba, Sr, Hf и Zr. Матрикс выявлен на участках лавовых потоков с единичными крупными (≤ 3 см в диаметре) вариолями или скоплениями мелких (< 1 см) вариолей в виде пятен и линз. **II тип** выявлен в областях плёночной расслоенности и зонах скопления микровариолей (при размере глобул < 0.3 мм). Для него установлено значительное обогащение LREE (рис. 3) и отрицательные аномалии по Nb, Ti. Содержания Ba и Rb ниже, чем в I типе. Слабо фракциони-

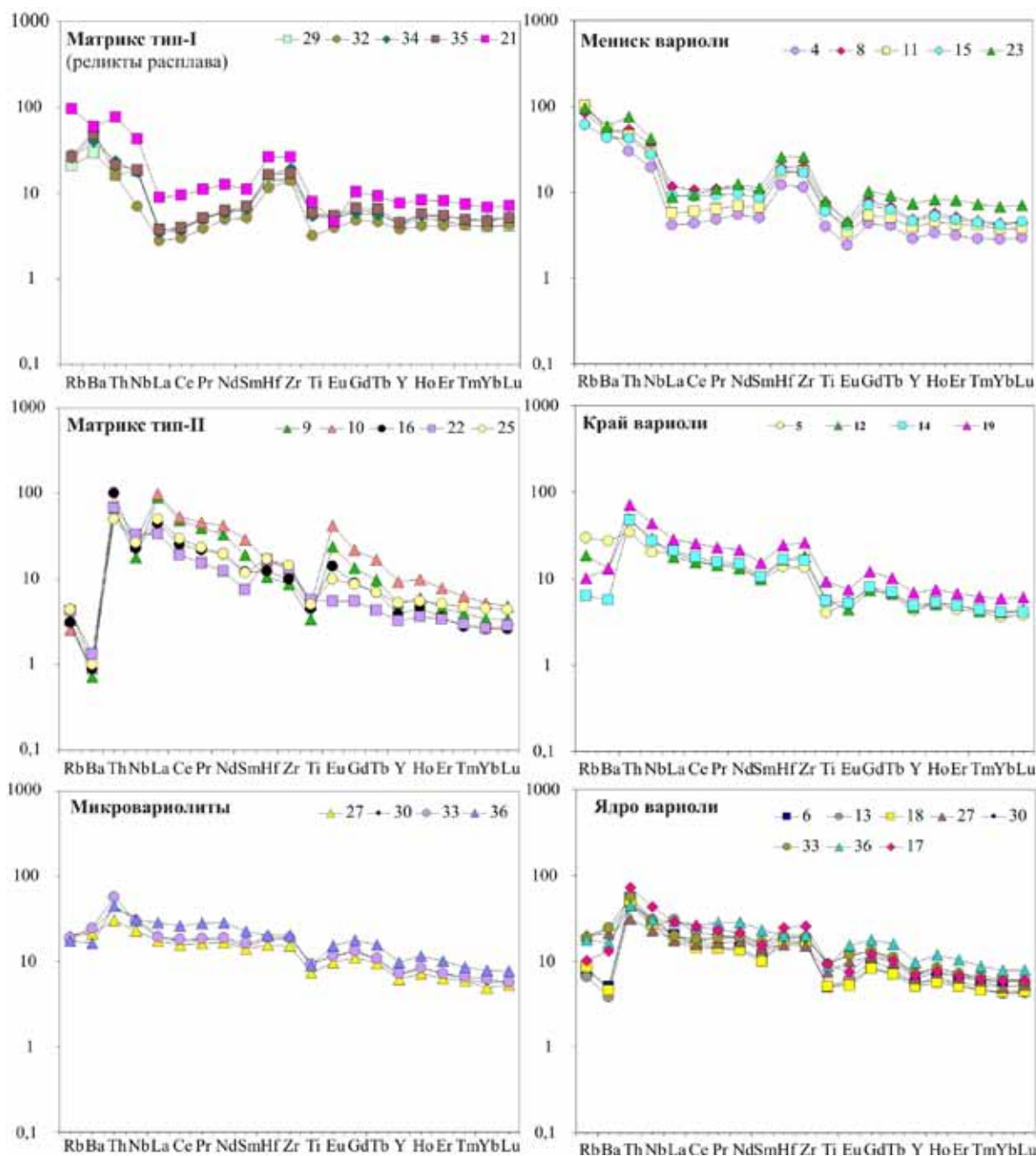


Рис. 3. Распределение редких и редкоземельных элементов в ликвационных образованиях по данным LA-ICP-MS анализа.

ровано распределение HREE элементов. Судя по концентрации (в ppm) U (0.3-0.5), Hf (3.8-5.1), Y (17-22), Zr (140-150), матриксы выделенных типов имеют сходные характеристики и значительно обогащены флюид-мобильными элементами (Be, Li, As).

2) По химическому составу краевые зоны – мениски вариолей, представляющие собой тонкие границы фазового раздела вариоль-матрикс толщиной 70-300 мкм, более близки к матриксу I типа, о чём свидетельствует более высокий уровень содержания трасс-элементов. Значимые отличия в системе фазового раздела наблюдаются и по содержанию Th, Rb и Ba (в мениске их концентрация возрастает в 5 раз).

3) По данным распределения трасс-элементов во внутренних частях вариолей установлены следующие тенденции: от мениска к краевой зоне вариолей повышается содержание La, Ce, Pr и сохраняется повышенный уровень Hf и Zr; в ядре резко увеличивается концентрация Eu при сохранении низких концентраций Rb, Ba и Th.

Выводы. 1. Состав предликвационного расплава сохранился и соответствует пикробазальту, геохимически близкого к матриксу I типа.

2. Ликвационное фракционирование в пикритовом расплаве инициировано контаминацией корового материала, о чём свидетельствует неоднородность химического состава матрикса (I и II типы) и обнаруженные в нём реликтовые участки с повышенным содержанием двуокиси кремния и щелочей.

3. Процесс ликвационной дифференциации в системе был многоступенчатым и мог проходить ещё до излияния расплава на поверхность.

4. Конечный продукт ликвационной дифференциации изученной системы имеет близкие геохимические характеристики независимо от объёма несмешивающихся фаз, что фиксирует своеобразный предел её развития.

5. Скорость ликвационной дифференциации была значительная, что установлено на основе геохимического сходства ликвационных плёнок в зонах закалки подушечных лав и крупных вариолей в кровлях мощных лавовых потоков.

6. ICP-MS-геохимический анализ состава валовых проб, содержащих макро- и микровариолы, даёт усреднённую характеристику объектов, стирая важные характеристические параметры ликвационных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликов В.С., Куликова В.В., Лавров В.С. и др. Суйсарский пикрит-базальтовый комплекс палеопротерозоя Карелии (опорный разрез и петрология). Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1999. 96 с.
2. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Избранные труды. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 346 с.
3. Маракушев А.А., Безмен Н.Н. Специфика ликвации магм под давлением водорода в связи с генезисом хондритов // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 5. С. 1222-1224.
4. Пугин В.А., Хитаров Н.И. Вариолиты как пример ликвации магм // Геохимия. 1980. № 4. С. 496-512.
5. Пугин В.А., Хитаров Н.И. Геохимия ряда элементов при ликвации в базальтовых магмах // Геохимия. 1982. № 1. С. 35-46.
6. Светов С.А. Магматические системы зоны перехода океан-континент в архее восточной части Фенно-скандинавского щита. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2005. 230 с.
7. Светов С.А. Ликвационная дифференциация в базальтовых системах на примере суйсарских вариолитов Ялгубского кряжа // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 11. Петрозаводск: Изд-во ИГ КарНЦ, 2008. С. 120-134.
8. Светов С.А., Светова А.И., Назарова Т.Н. Вариолитовые лавы Ялгубы Центральной Карелии – классический пример ликвационной дифференциации в природных силикатных системах // Электронный журнал «Исследовано в России». 2008. № 17. С. 209-218. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/017.pdf>.
9. Смолькин В.Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб.: Наука, 1992. 272 с.
10. Смолькин В.Ф., Светов С.А. Генезис глобулярных и вариолитовых лав коматиитов, пикритов и ассоциирующих с ними толеитовых базальтов докембрия, Кольский полуостров, Карелия // Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов. Тез. докл. Межд. симп., посв. 100-летию акад. Д.С. Коржинского. М., 1999. С. 55.
11. Хитаров Н.И., Пугин В.А. Ликвация в природных силикатных системах // Геохимия. 1978. № 6. С. 803-819.
12. Хитаров Н.И., Пугин В.А., Солдатов И.А. и др. Ликвация в оливиновом толеите: экспериментальные данные // Геохимия. 1973. № 12. С. 1763-1771.
13. Anderson A.T., Gottfried D. Contrasting behavior of P, Ti and Nb in a differentiated high-alumina olivine-tholeiite and calc-andesite suite // Geol. Soc. Am. Bull. 1971. N 82. P 1929-1942.
14. Fergusson J. Silicate immiscibility in the ancient basalts of the Barberton Mountain Land, Transvaal // Nat. Phys. Sci. 1972. N 235. P 86-89.
15. Gelinas L., Brooks C., Trzcinski W.E. Archean variolites-quenched immiscible liquids // Can. J. Earth Sci. 1976. N 13. P 210-230.
16. Morimoto N., J., Fabries A.K., Ferguson I.V. et al. Nomenclature of pyroxenes // Canad. Miner. 1989. V 27. P 143-156.

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЛОКАЛЬНОГО U-Pb ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНА ИЗ МЕТАОСАДКОВ И ТУРБИДИТОВ ПЕЧЕНГИ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ

Смолькин В.Ф.¹, Кожевников В.Н.², Капитонов И.Н.³

¹ Государственный геологический музей РАН, Москва, vsmolkin@sgm.ru

² Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, kvn04@sampo.ru

³ Всероссийский геологический институт, Санкт-Петербург

FIRST RESULTS OF THE LOCAL U-Pb DATING OF ZIRCON FROM THE PECHENGA METASEDIMENTS AND TURBIDITES AND GEODYNAMIC RECONSTRUCTIONS

Smol'kin V.F.¹, Kozhevnikov V.N.², Kapitonov I.N.³

¹ State Geological Museum RAS, Moscow, vsmolkin@sgm.ru

² Institute of Geology KarSC RAS, Petrozavodsk, kvn04@sampo.ru

³ All-Russian Geological Institute, Saint-Petersburg

The local U-Pb method (SHRIMP-II) has been first applied to study zircons from terrigenous-sedimentary rocks of the Northern Pechenga structure, i.e. Luchlompolskaya suite red arkose sandstone and gravelstone (Jatulian) and Matert-suite high-silica rocks (Ludicovian). The obtained data compensate the lack in isotope age data on sedimentary processes in the Pechenga structure and provide basis for the revision of notions on the geodynamic conditions of its formation and age of its Archaean basement.

Печенгская структура является частью крупного палеопротерозойского Печенгско-Варужского пояса, представляющего собой палеорифтогенную систему, заложенную на архейской коре континентального

типа [10, 11]. Структура состоит из Северной и Южной зон. Её разрезы являются опорными для карельского комплекса северо-восточной части Фенноскандинавского щита. Преобладающие в общем разрезе вулканогенные и интрузивные образования, сформировавшиеся в течение 6 крупных мегациклов магматической деятельности в период 2.35-1.85 млрд. лет, детально изучены [2, 3, 5, 7, 13]. Но данные о возрасте, изотопных и других характеристиках терригенно-, хемогенно- и туфогенно-осадочных пород, отложенных в перерывах между магматическими циклами, отсутствуют. Это обуславливает дискуссионность их генезиса и условий образования. Состав пород меняется (снизу вверх в общем разрезе) от базальных конгломератов, серо- и красноцветных терригенных пород и доломитов до высокоуглеродистых чёрных сланцев и далее к молассоидным породам [5].

Для локального U-Pb анализа (SHRIMP-II) исследованы цирконы из терригенно-осадочных пород Северной зоны Печенгской структуры: из красноцветных аркозовых песчаников и гравелитов лучломпольской свиты (ятулий) и высококремнезёмистых пород свиты матерт (людиковой) (рис. 1).

Методика изотопного датирования. Чтобы избежать заражения таллием, зёрна цирконов, выделенные из пород без использования жидкости Клеричи, а также цирконовые стандарты TEMORA и/или 91500 имплантировались в эпоксидные шайбы. После вскрытия зёрен шайбы полировались и декорировались золотом. Для выбора участков (точек) датирования на поверхности зёрен использовались оптические (в проходящем и отражённом свете) и катодоллюминесцентные изображения (CL), отражающие внутреннюю структуру и зональность

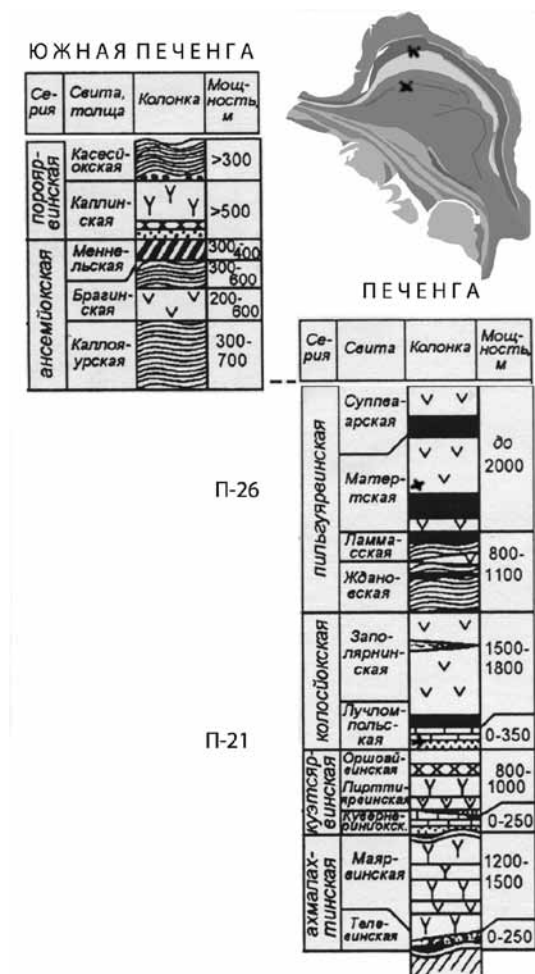


Рис. 1. Сводные стратиграфические колонки для Южно- и Северо-Печенгской зон по [9, 13] с указанием мест отбора проб на циркон.

цирконов. Их U-Pb датирование в пробе П-26 проводилось на ионном микрозонде SHRIMP-II во ВСЕГЕИ по методике [17]. Диаметр исследованной области составлял 25 мкм. Полученные данные обрабатывались с помощью программы SQUID [15]. Погрешности единичных анализов (отношений и возрастов) приводились на уровне 1σ , погрешности вычисленных конкордантных возрастов и пересечений с конкордией – на уровне 2σ . При построении графиков с конкордией использовалась программа ISOPLOT/EX [14]. Массовое датирование цирконов из пробы П-21 также выполнено во ВСЕГЕИ с использованием 193 нм ArF лазера COMReх-102, системы абляции DUV-193 и многоколлекторного масс-спектрометра с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICPMS) Neptune. Конфигурация коллекторов позволяла одновременно регистрировать изотопы ^{202}Hg , $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U . Для коррекции масс-дискриминации использовано отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, полученное путём многократного измерения стандарта (NIST-610) в каждой индивидуальной измерительной сессии. Типичное значение нестабильности коэффициента составляло менее 0.05 %, его типичная величина $\sim 1\%$ на массу. Диаметр и глубина кратера составляли 50 и 15 мкм. Поправка на обыкновенный свинец вводилась при наличии значимого количества ^{204}Pb (выше уровня шумов усилителя).

Первый объект – метаосадочные породы лучломпольской свиты, которые залегают на коре выветривания субщелочных вулканитов (2.3 млрд. лет) и протягиваются на плане в виде узкой дугообразной полосы с отдельными перерывами от западного до восточного флангов Северо-Печенгской зоны. Нижняя граница их выхода на дневную поверхность неровная и на плане имеет выступы к северу, связанные с раздувами шириной до 150-500 м на расстоянии 0.5-3 км друг от друга. Верхняя граница пород свиты более прямая. Средняя мощность пород колеблется в пределах 100-150 м, в местах раздувов возрастает до 150-350 м. В составе свиты выделяются 4 пачки [7], каждая из которых отличается литолого-фациальными и геохимическими особенностями (рис. 2). Пачка А сложена в основном слабо сортированными аркозовыми метапсаммитами и метаалевролитами, которые рассматриваются как отложения водных потоков. Пачка Б представлена красноцветными гематитсодержащими полевошпат-кварцевыми, аркозовыми и субграувакковыми метапсаммитами, метаалевропелитами и гравелитами с линзами конгломератов, относимых к отложениям дельтовой и прибрежной зон. Пачка В преимущественно состоит из тонкос-

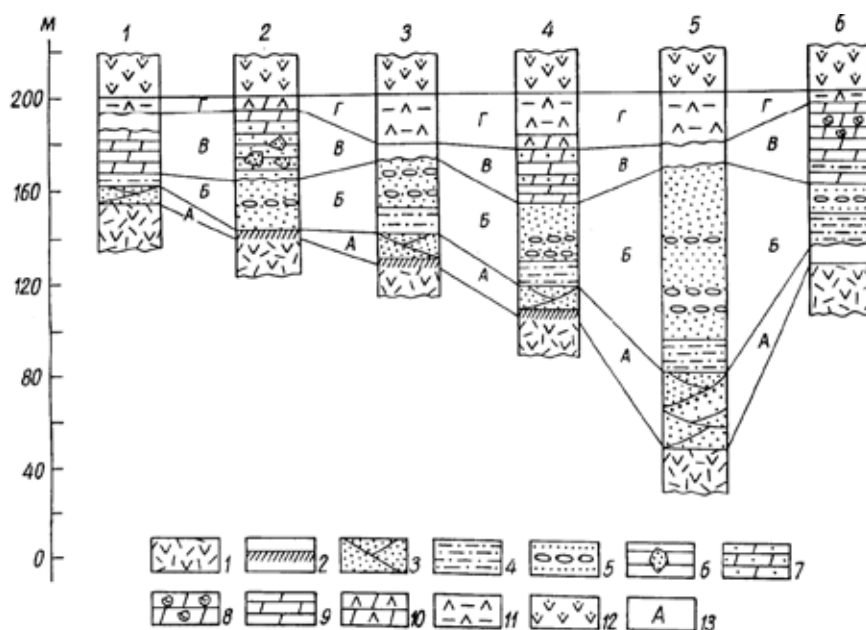


Рис. 2. Схематические стратиграфические колонки лучломпольской свиты Северо-Печенгской зоны по [7]: 1 – руч. Колос-йоки около пос. Никель; 2 – руч. Колос-йоки, 2.5 км от оз. Лучломполо; 3 – руч. Колос-йоки, 2 км от оз. Лучломполо; 4 – руч. Колос-йоки, 1.5 км от оз. Лучломполо; 5 – 0.5 км к востоку от оз. Лучломполо; 6 – оз. Иллепин-ярви. 1 – субщелочные вулканиты пирттиярвинской свиты; 2 – зона выветривания вулканитов; 3 – косослоистые красноцветные гематит-магнетитовые аркозовые метапсаммиты; 4 – тонкослоистые магнетит-гематитовые полевошпат-кварцевые и аркозовые пелитовые метаалевролиты; 5 – мелкогалечные аркозовые и полевошпат-кварцевые конгломераты, метагравелиты и метапсаммиты с гематитом; 6 – тонкослоистые магнетитовые полевошпат-кварцевые и граувакковые метапсаммиты с обломками аркозовых метаалевролитов; 7 – песчанистые доломиты; 8 – органогенные доломиты; 9 – доломиты; 10 – доломиты с туфогенным материалом; 11 – туффиты; 12 – базальтовые вулканиты запольяринской свиты; 13 – индекс пачек.

лоистых чёрных полевошпат-кварцевых и граувакковых метапсаммитов, метаалевролитов и доломитов с биогермами строматолитов, которые отлагались в более удалённой от береговой линии зоне. Пачка Г складывается туффиловыми серицит-хлоритовыми сланцами с хорошо различной кластогенной структурой.

Проба П-21 была отобрана из пачки Б в 500 м западнее оз. Лучломполо. Выделенные зёрна циркония имеют округлую или овально-округлую форму и представляют собой хорошо окатанные обломки кристаллов с различным внутренним строением (рис. 3а, б). Преобладают обломки кристаллов с тонкой, реже грубой зональностью. Встречаются зёрна с хорошо выраженным внутренним ядром и каймой.



Рис. 3. Фотографии зёрен циркона из пробы П-21 в проходящем свете (а) и катодных лучах (б).

Согласно данным локального U-Pb анализа, основная часть зёрен циркона имеет возраст ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) в интервале 2640–2800 млн. лет с пиками 2720 и 2780 млн. лет, в подчинённом количестве встречаются зёрна с возрастом в пределах 2820–3130 млн. лет, отдельные зёрна имеют возраст в пределах 3220–3700 млн. лет (рис. 4, 5). Самое древнее зерно (возраст 3698 ± 8 млн. лет) имеет ядро и широкую кайму с нечётко выраженной зональностью.

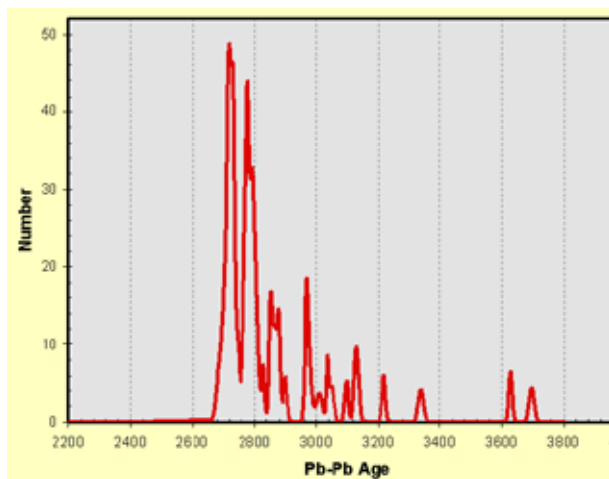


Рис. 4. PD-график для циркона из пробы П-21.

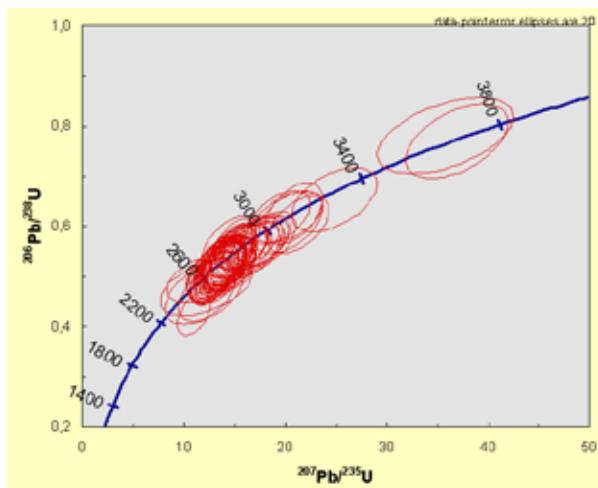


Рис. 5. Изохронная диаграмма с конкордией для циркона из пробы П-21.

Полученные данные свидетельствуют о том, что горные области, расположенные к северу и сложенные позднерархейскими гранитоидами и гнейсами, были основными при размытии и формировании красноцветных песчаников. Ранее получены результаты для цирконов из гнейсов кольской серии, обнажённых в районе оз. Нялъявр [6]: для цирконов с магматической зональностью установлен конкордантный возраст ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 2910 ± 21 млн. лет, для перекристаллизованных цирконов – 2788 ± 16 и 2743 ± 18 млн. лет, для древних ксеногенных цирконов – 3548 ± 12 и 3592 ± 15 млн. лет. Анализ этих и новых данных позволяет сделать вывод, что основной объём архейской зрелой континентальной коры в пределах региона



Рис. 6. Выходы горизонта высококремнезёмистых пород на северном склоне г. Куорпукас (светлые). Ниже расположен вулканический поток ферропикритов (тёмно-серые), выше – шаровые лавы базальтов и силл офитовых габбро (светло-коричневые).

был сформирован 2.9-2.8 млрд. лет назад, начало формирования происходило в период 3.6-3.7 млрд. лет. Для детритовых цирконов из ятулийских кварцитов и конгломератов Карелии получены ещё более древние возрасты – не менее 3.87 млрд. лет [4], что позволяет предположить существование наиболее древних континентально-коровых пород в пределах юго-восточной части Фенноскандинавского щита.

Второй объект – высококремнезёмистые породы, образующие маркирующий горизонт в нижней части разреза мощной вулканогенной свиты матерт. Он расположен в 1600 м от её подошвы и контакта с черносланцевой ждановской свитой, в пределах которой располагаются рудоносные интрузии габбро-верлитов с возрастом 1980-1987 млн. лет и первичными отношениями: $\epsilon_{Nd} = +1.6 \pm 0.4$; $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7029 \pm 4$; $^{187}Os/^{186}Os = 0.935 \pm 0.031$ [9].

Горизонт при мощности от 5-10 до 200-300 м непрерывно прослежен на расстоянии более 20 км от оз. Островного и г. Матерт (на востоке) до района заложения Кольской сверхглубокой скважины и г. Куорпукас (на западе) и далее на норвежской территории – восточном фланге структуры Пасвик [1, 9]. Его наиболее полные разрезы расположены на северных склонах г. Куорпукас (рис. 6). Характерные особенности горизонта – градационная ритмичность, сочетание массивных и мелкообломочных пород, наличие карбонатных конкреций и вулканических бомб ферропикритов, а также присутствие мелких обломков гранофировых гранитов, зёрен плагиоклаза, микроклина, высокожелезистого клинопироксена-геденбергита, кварца и ильменита. Для пород установлено высокое содержание SiO_2 (74-84 %) и Zr (до 740 г/т), сильное обогащение лёгкой фракцией РЗЭ, отрицательная Eu-аномалия и узкие пределы колебания значений $\sigma^{18}O$ – от +9.4 до +10.7 [9]. Подстилающие горизонт вулканиты (ферропикриты) подвергались интенсивному подводному выветриванию (монтмориллонитового типа), что привело к интенсивному выносу SiO_2 (до 8-10 %), окислению и выносу железа.

До 1990-х гг. породы горизонта относились к вулканогенной фации – кварцевым порфирам и их туфам [2, 3, 7]. Один из авторов [9] на основе результатов детального исследования предложил альтернативную гипотезу: формирование высококремнезёмистых пород свиты матерт произошло в результате подводного выветривания вулканитов и отложения преимущественно гранитоидного материала из турбидитовых потоков. Предлагались и другие экзотические гипотезы происхождения рассматриваемых пород: импактная [16] и флюидизат-эсплозивная [8].

Высококремнезёмистые породы опробованы в районах оз. Островное (проба I) и северного склона г. Куорпукас (проба П-26). Зёрна циркона из пробы I: 1) округлые тёмноокрашенные, 2) удлинённо-призматические прозрачно-желтоватые. По данным ранее выполненной термоионной эмиссии, циркон первого типа более древний (~ 2700 млн. лет), второго – более молодой (~ 2020 млн. лет); для циркона второго типа был получен $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст – 1970 ± 5 млн. лет [12]. Последняя цифра была принята, как оказалось, ошибочно за возраст пород, т.к. циркон по данным микрозондового анализа подвергался, судя по интенсивному выносу Ca и Fe, гидротермальному изменению. Это могло привести к его «омоложению», что подтверждается приводимыми результатами.

Зёрна циркона из пробы П-26: 1) удлинённо призматические со сглаженными гранями с ядром и несколькими зонами; 2) короткопризматические с различной степенью сглаживания граней с внутренним ядром и хорошо выраженной зональностью; 3) остроугольные обломки с реликтовой внутренней зональностью (рис. 7 а, б).



Рис. 7. Фотографии зёрен циркона из пробы П-26 в проходящем свете (а) и катодных лучах (б).

По данным локального U-Pb анализа основная часть зёрен циркона из пробы П-26 имеет возраст ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) в интервале 2655 ± 10 млн. лет (ядра), меньшая – 2460 ± 20 млн. лет (ядра и каймы). Для отдельного изменённого зерна (ядро+кайма) установлен возраст 2311 ± 37 млн. лет (рис. 8, 9). Возраст ядер и кайм в большинстве случаев близок и находится в пределах ошибки определения. Полученные данные противоречат вулканогенной или импактной природе высококремнезёмистых пород. В совокупности с другими геологическими, минералогическими и геохимическими данными, приведёнными в работе [9], они подтверждают турбидитовую природу изученного горизонта.

Вероятно, во время крупного перерыва подводных извержений толеит-базальтовых и ферропикритовых лав и интенсивного подъёма – всплывания гранитных диапиров (U-Pb возраст 1940 млн. лет) в

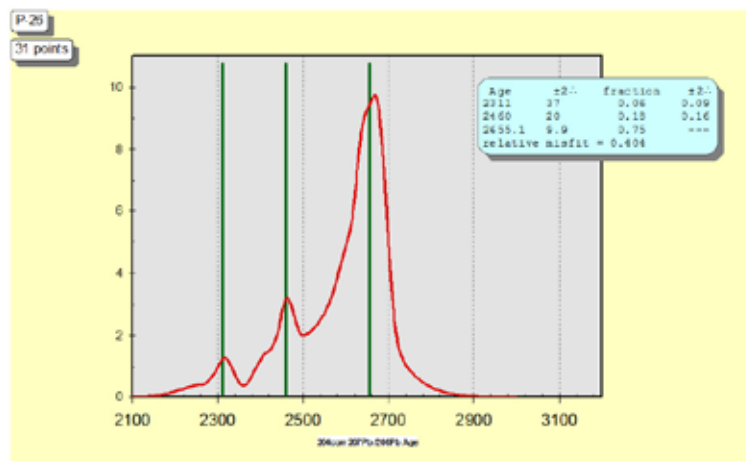


Рис. 8. PD-график для циркона из пробы П-26.

южном борту Печенгского прогиба интенсивной эрозии подверглись перекрывающие диапиры позднеархейские породы гранитоидного типа (U-Pb возраст 2650 млн. лет). Породы подобного возраста и состава известны в южном обрамлении Печенгской структуры. Материал их размыва мог попасть в турбидитовые потоки. Сброс терригенного материала из этих потоков происходил в условиях глубоководного морского бассейна во время перерыва вулканической деятельности. Судя по мощности горизонта и его гравитационно-ритмическому строению, перерыв был

относительно большим, а сброс материала происходил неоднократно. В составе терригенного материала также присутствуют продукты гальмиролиза нижележащих вулканитов и туфов.

Результаты впервые выполненного прецизионного датирования циркона из терригенных пород Северо-Печенгской зоны позволили: 1) уточнить условия осадконакопления в пределах палеопротерозойской Печенгской структуры; 2) выявить древнее континентально-коровое вещество в пределах архейского фундамента.

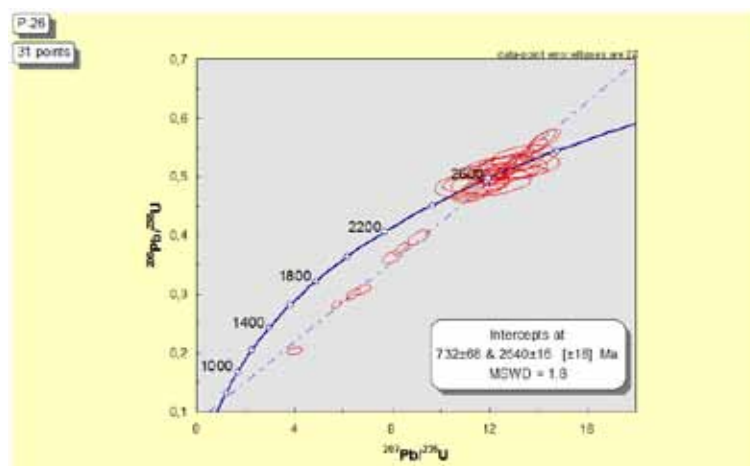


Рис. 9. Изохронная диаграмма с конкордией для циркона из пробы П-26.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов А.Е., Смолькин В.Ф. К вопросу происхождения высоко-кремнезёмистых образований четвёртой вулканогенной толщи Печенгской структуры // Изв. АН. Сер. Геол. 1992. № 7. С. 66-78.
2. Вулканизм и седиментогенез докембрия северо-востока Балтийского щита. / Ред. А.А. Предовский. Л.: Наука, 1987. 185 с.
3. Загородный В.Г., Мирская Д.Д., Суслова С.Н. Геологическое строение Печенгской осадочно-вулканогенной серии. М.-Л.: Наука, 1964, 207 с.
4. Кожевников В.Н., Скублов С.Г., Марин Ю.Б. и др. Хадей-архейские детритовые цирконы из ятулийских кварцитов и конгломератов Карельского кратона // Докл. АН. 2010. Т. 431. № 1. С. 85-90.
5. Магматизм, седиментогенез и геодинамика Печенгской палеорифтогенной структуры. / Ред. Ф.П. Митрофанов, В.Ф. Смолькин. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. 256 с.
6. Мыскова Т.А., Бережная Н.Г., Глебовицкий В.А. и др. Находки древнейших цирконов с возрастом 3600 млн. лет в гнейсах кольской серии Центрально-Кольского блока Балтийского щита: U-Pb, SHRIMP-II // Докл. АН. 2005. Т. 402. № 1. С. 82-86.
7. Предовский А.А., Федотов Ж.А., Ахмедов А.М. Геохимия Печенгского комплекса: метаморфизованные осадки и вулканы. Л.: Наука, 1974. 139 с.
8. Скуфьин П.К. Ультракремнистые породы в разрезе Печенгской структуры как продукт флюидизат-эксплозивных систем, Кольский полуостров // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерализация Северо-Запада России. Петрозаводск: Изд-во ИГ КарНЦ РАН, 2007. С. 365-369.
9. Смолькин В.Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб.: Наука, 1992. 278 с.
10. Смолькин В.Ф. Магматизм раннепротерозойской (2.5-1.7 млрд. лет) палеорифтогенной системы. Северо-Запад Балтийского щита // Петрология. 1997. Т. 5. № 4. С. 394-411.
11. Смолькин В.Ф. Кольско-Норвежская провинция. Ранний протерозой // Ранний докембрий Балтийского щита. Ред. В.А. Глебовицкий. СПб.: Наука, 2005. С. 59-124.
12. Смолькин В.Ф., Балашов Ю.А., Хански Е. и др. Изотопный возраст ферропикритовой вулканоплутонической ассоциации Печенгской зоны // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций. М.: Наука, 1993. С. 56-73.
13. Смолькин В.Ф., Скуфьин П.К., Митрофанов Ф.П. и др. Раннепротерозойская Печенгская структура: стратиграфия, вулканизм и седиментогенез // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1996. Т. 4. № 1. С. 82-100.
14. Ludwig K.R. User's Manual for Isoplot. Ex. Vers. 2.10. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronol. Center Spect. Publ. 1999. N 1a.
15. Ludwig K.R. SQUID 1.00. A User's Manual // Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. N 2. 2455 Ridge Road, Berkeley, CA 94709, 2000. USA.
16. Mutanen T. The big Pechenga Bang // Impact 4th ESF Workshop. Meteorite Impacts in Precambrian Shields. Progr. and Abstr. Lappajärvi – Karikkaselkä – Sääksjärvi. Finland, Sept. 24-28, 2000. Geol. Surv. Finland, 2000. P 43-44.
17. Williams I.S. U-Th-Pb geochronology by ion microprobe. Appl. microanalytical techniques to understanding mineralizing process // Rev. Econ. Geol. 1998. N 7. P. 1-35.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОСЛАБЛЕННЫХ ЗОН В АРХЕЙСКОМ ФУНДАМЕНТЕ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА

Филатова В.Т.

Геологический институт КНИЦ РАН, Апатиты, filatova@geoksc.apatity.ru

MECHANISMS OF WEAK ZONES IN THE ARCHAEOAN BASEMENT OF THE KOLA REGION

Filatova V.T.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, filatova@geoksc.apatity.ru

The tectonic-physical modeling has been performed on example of the Kola region. The structures that provided uplift of the mantle basic-ultrabasic magmas have been defined. The authors pioneered in suggesting applying calculations of gradient stress fields to identify weak zones of the basement, where magmatic processes localize. The heredity of the magma wiring channels of the region from the Archaeoan to the Early Proterozoic has been defined. The elaborated methods may be applied for the mineral prospecting.

Хорошая изученность северо-восточной части Балтийского щита позволяет использовать этот регион в качестве опорного полигона для реконструкции условий формирования земной коры. Главная особенность его тектонической эволюции – унаследованность областей геодинамической активности в раннем докембрии. Предметом дискуссий остаются механизмы формирования земной коры. Объяснение причин возникновения условий, вызывающих тектонические деформации, важно для реконструкции геодинамических режимов, определивших особенности развития региона и повлиявших на его металлогеническую специализацию. Одной из главных характеристик тектоносферы является напряжённо-деформированное состояние, контролирующее развитие тектонических и геодинамических процессов в коре.

В северо-восточной части Балтийского щита традиционно выделяют крупные структуры, ограниченные зонами долгоживущих тектонических разломов. В разное время они рассматривались как блоки, мегаблоки, домены и террейны: Мурманский, Кольский, Беломорский и Карельский [6]. Среди второстепенных структур в зависимости от строения и состава пород выделяется архейская Кейвская структура, вложенная в структуру Кольского мегаблока, и структурные зоны: архейские зеленокаменные пояса Колмозеро-Воронья, Ёнский и Терско-Аллареченский, протерозойские Лапландско-Колвицкий гранулитовый пояс и Печенга-Варзугский палеорифтоген, а также палеозойские щелочные массивы (Хибинский, Ловозёрский). Большая часть известных продуктивных мафит-ультрамафитовых массивов обнаруживает пространственно-временную связь с зонами глубинных долговременных разломов и рифтогенеза.

Данная работа, выполненная на основе численного моделирования, позволила выявить зависимость формирования проницаемых зон в коре от действовавших в регионе полей напряжений. Северо-восточная часть Балтийского щита рассматривается как неоднородное упругое тело, подверженное действию объёмных сил и заданных напряжений на границе. Решается краевая задача в напряжениях с использованием разработанных в этих целях программ для ЭВМ [4, 5]. Допускается, что тип тектоно-магматической активности, установившийся в раннем докембрии, был внутриплитный. Рассматриваемая область состоит из нескольких подобластей, каждая из которых считается однородной изотропной и линейно-упругой с линейно-упругими постоянными, которые задавались с помощью имеющейся базы данных по региону [2, 3]. Впервые предлагается использовать расчёты градиентных полей напряжений в целях выделения ослабленных зон в фундаменте, предопределяющих локализацию магматических процессов. Практика показывает, что преимущественное формирование зон разрушения в земной коре происходит на тех участках, где наблюдаются градиенты напряжений. Выполненное моделирование позволило выделить структуры, дренирующие подъём мантийных основных-ультраосновных магм. Выявлена унаследованность положения магмапроводящих структур региона от архея до раннего протерозоя.

Для построения модели напряжённо-деформированного состояния коры Кольского региона в позднем архее, выявления возможных архейских магмовыводящих зон в фундаменте региона и анализа их соотношений с раннепротерозойскими зонами магматизма и метаморфизма выполнено численное моделирование. Оно позволило оценить величины напряжений σ_x , σ_y , σ_z , градиентов напряжений и определить ориентацию осей главных напряжений, которые могли возникать в континентальной плите северо-востока Балтийского щита в позднем архее под воздействием внешних тектонических сил. Расчёты выполнялись для двух возрастных интервалов: (1) 2.9-2.6 млрд. лет назад и (2) 2.6-2.5 млрд. лет назад. Для каждого интервала задавалась определённая базовая модель, описывающая исследуемую область с учётом существующих геологических структур, возраста их формирования и упругих характеристик пород.

Каждая базовая модель представляет область, состоящую из нескольких подобластей. Для первой модели в качестве подобластей используются архейские мегаблоки, Кейвская структура и зоны глубинных разломов (мощность 25-30 км), разделяющие мегаблоки. Во вторую модель включены подобласти, аппроксимирующие области развития зеленокаменных поясов Колмозеро-Воронья и Терско-Аллареченского, полностью сформировавшиеся к рубежу 2.6 млрд. лет назад. Поскольку каждый блок включает различные горные породы с присущими им физическими свойствами, модуль Юнга и коэффициент Пуассона определялись как средневзвешенное значение в пределах структурной единицы. Применительно к исследуемому региону выполнены расчёты для нескольких вариантов нагрузки области: всестороннее равномерное и неравномерное сжатие и растяжение, одноосное сжатие и растяжение по различным направлениям. В случае всестороннего равномерного сжатия области наиболее отчётливо выделяются в поле напряжений структурные особенности региона, обусловленные развитием проницаемых зон земной коры. Для других вариантов нагрузки структурные особенности в полях напряжений прослеживаются значительно слабее, а иногда полностью размыты.

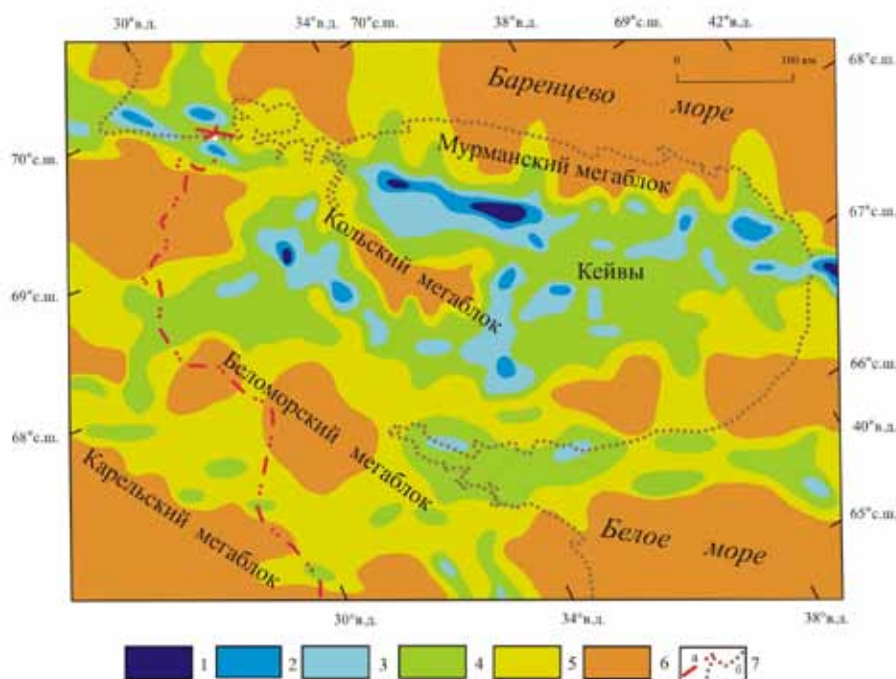


Рис. 1. Характер распределения градиентов напряжений, рассчитанных для архея – интервал 2.9-2.6 млрд. лет назад. 1-6 – нормированные градиенты напряжений: 1 – $80 \div 100$ %, 2 – $60 \div 80$ %, 3 – $40 \div 60$ %, 4 – $20 \div 40$ %, 5 – $10 \div 20$ %, 6 – $0 \div 10$ %; 7 – а) государственная граница России, б) современная береговая линия.

На рис. 1 представлены значения градиентов напряжений для интервала 2.9-2.6 млрд. лет назад, нормированные относительно максимального значения градиента по всему региону, и показаны в процентах от данного значения. Численное моделирование показало, что на фоне общего тектонического сжатия региона в земной коре формируется мозаичная картина распределения полей напряжений. Выделяются области повышенного градиента напряжений и области, где он практически отсутствует. В пределах Кольского и Беломорского мегаблоков слабоградиентные области перекрывают области развития пород, претерпевших архейский метаморфизм разного типа (амфиболитовая и гранулитовая фации) с максимально сохранившимся позднеархейским парагенезисом [1].

На рис. 2 представлены выделенные по аномальным значениям градиентов напряжений главные магмавыводящие структуры региона, сформировавшиеся 2.9-2.6 млрд. лет назад. Согласно геологическим данным, зоны 1-4 (1 – Колмозеро-Воронья, 2 – Терско-Аллареченский магматический пояс, 3 – Цагинская, 4 – Щучьеозёрская) относятся к архейским, зоны 5-6 (5 – Туломская, 6 – Колвицкая) – к раннепротерозойским, зона 7 (Лиинахамарская) прослеживается вдоль разлома северо-восточного направления (кольские геологи относят северо-восточные разломы к архейским). В поле градиентов напряжений со значениями ниже средних величин от максимальных значений по региону выделены локальные аномальные зоны. Они также соотносятся с архейскими и протерозойскими геологическими структурами.

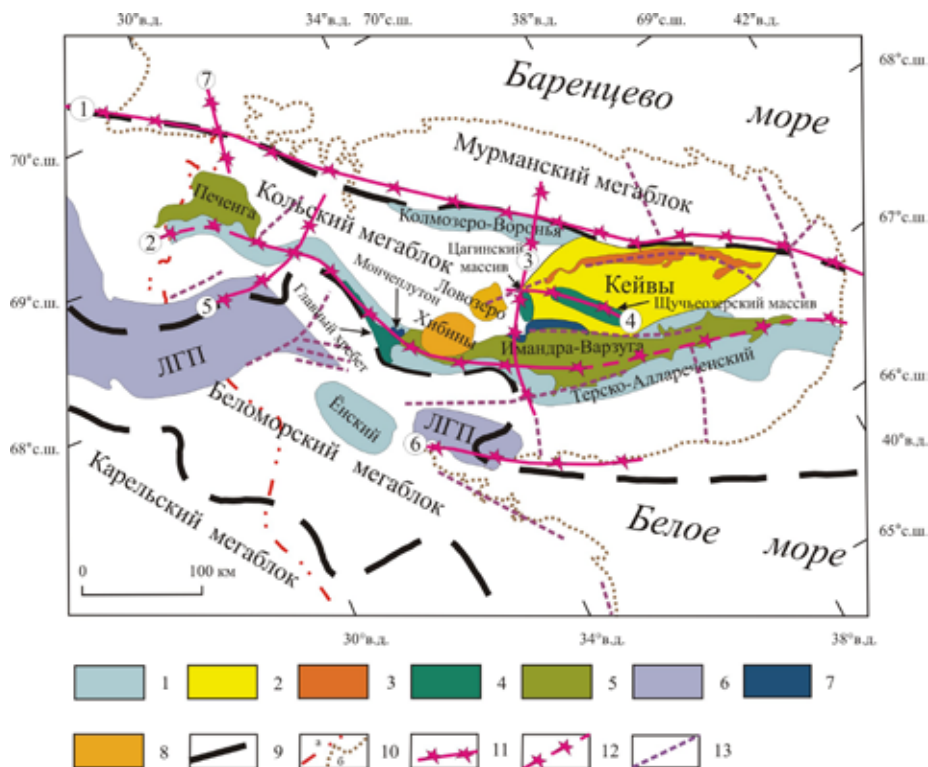


Рис. 2. Ослабленные зоны в фундаменте Кольского региона, сформировавшиеся в архее в интервале 2.9-2.6 млрд. лет назад. 1 – архейские пояса Колмозеро-Воронья, Терско-Аллареченский, Ёнский; 2 – высокоглинозёмистые гнейсы Кейвской серии (песчовотундровская толща); 3 – высокоглинозёмистые гнейсы Кейвской серии (песчовотундровская толща); 4 – массивы анортозитов и габбро-анортозитов (архей/ранний протерозой); 5 – Печенга-Имандра-Варзугская палеорифтогенная структура; 6 – Лапландский гранулитовый пояс; 7 – расслоенные массивы основных и ультраосновных пород (ранний протерозой); 8 – щелочные интрузивы (палеозой); 9 – разломы (зоны разломов) на контакте мегаблоков; 10 – а) государственная граница России, б) современная береговая линия; 11 – магмапроводящие зоны, установленные по аномальным значениям градиентов напряжений; 12 – магмапроводящие зоны, выделенные в поле градиентов средних значений по отдельным локальным аномалиям и совпадающие с областью развития пород Терско-Аллареченского пояса; 13 – ослабленные зоны в фундаменте, выделенные в поле градиентов напряжений со значениями ниже средних. Цифры в кружочках: (а) архейские магмапроводящие зоны, известные по геологическим данным и подтверждённые результатами тектонофизического моделирования: 1 – пояс Колмозеро-Воронья, 2 – Терско-Аллареченский пояс, 3 – Цагинская, 4 – Щучьёозёрская; (б) ослабленные зоны в фундаменте, активизировавшиеся в раннем протерозое: 5 – Туломская, 6 – Колвицкая, 7 – Лиинахамарская.

На рис. 3 представлено рассчитанное градиентное поле напряжений, которое могло сформироваться в пределах Кольского региона 2.6-2.5 млрд. лет назад. В градиентных полях все архейские мегаблоки различаются по характеру напряжённо-деформированного состояния и распределению градиентных полей напряжений для периода 2.9-2.6 млрд. лет назад.

На рис. 4 сопоставляются местоположения известных магмапроводящих структур региона и трассирующих зон, выделенных по областям максимальных градиентов напряжений для второй базовой модели (2.6-2.5 млрд. лет назад). Почти все выделенные зоны совпадают с областями активизации тектономагматических процессов. Зоны 1-5 (1 – г. Генеральская, 2 – Порьяташская, 3 – Сальютундровская-1, 4 – Сальютундровская-2, 5 – Мончетундровская) – раннепротерозойские, зона 6 – палеозойская, зона 7 (Восточно-Кольская), простирающаяся субмеридионально и секущая восточную оконечность Кольского п-ова и акваторию Белого моря, не отмечается геологами как магмапроводящая структура, её возраст и генезис не известны.

Наиболее заметные тектонические дислокации и интенсивный массообмен между корой и мантией могут возникать именно в ослабленных зонах фундамента. Территории, где наблюдается резкое изменение интенсивности напряжений, – это области нестабильности, предрасположенные к возникновению динамически развивающихся разрывов большой протяжённости. Формирование ослабленных зон могло повлиять на местоположение архейских поясов Колмозеро-Воронья и Терско-Аллареченский. В раннем протерозое произошла ремобилизация ранее сформировавшихся ослабленных зон и началось формирование новых трещин и разрывов. Создались условия для локализации рифтогенной Печенгско-Варзугской струк-

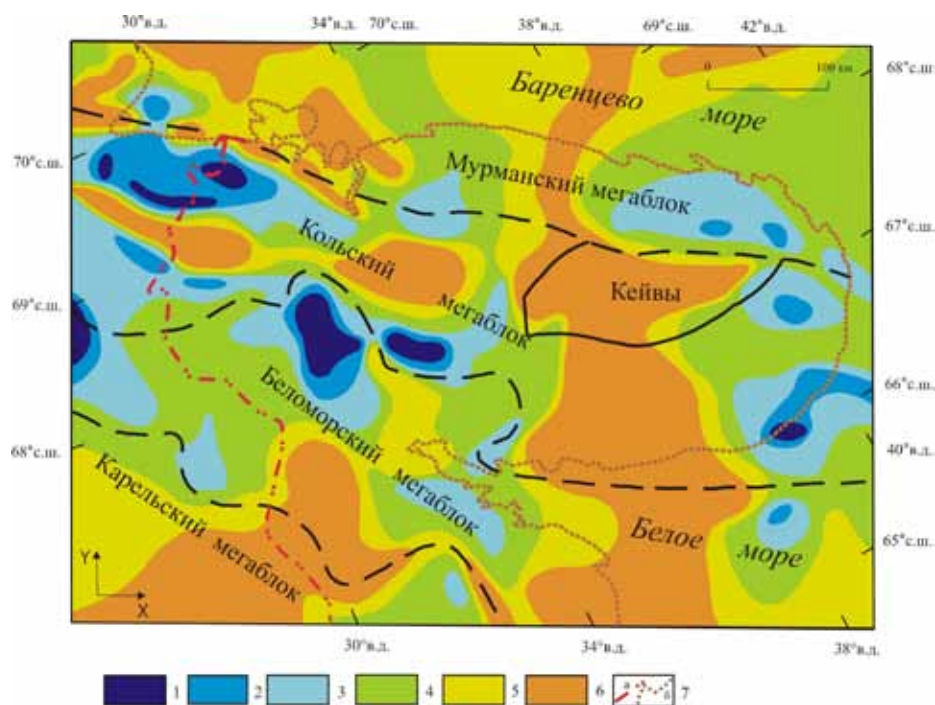


Рис. 3. Распределение градиентов напряжений для архея – 2.6-2.5 млрд. лет назад. Условные обозначения см. на рис. 1.

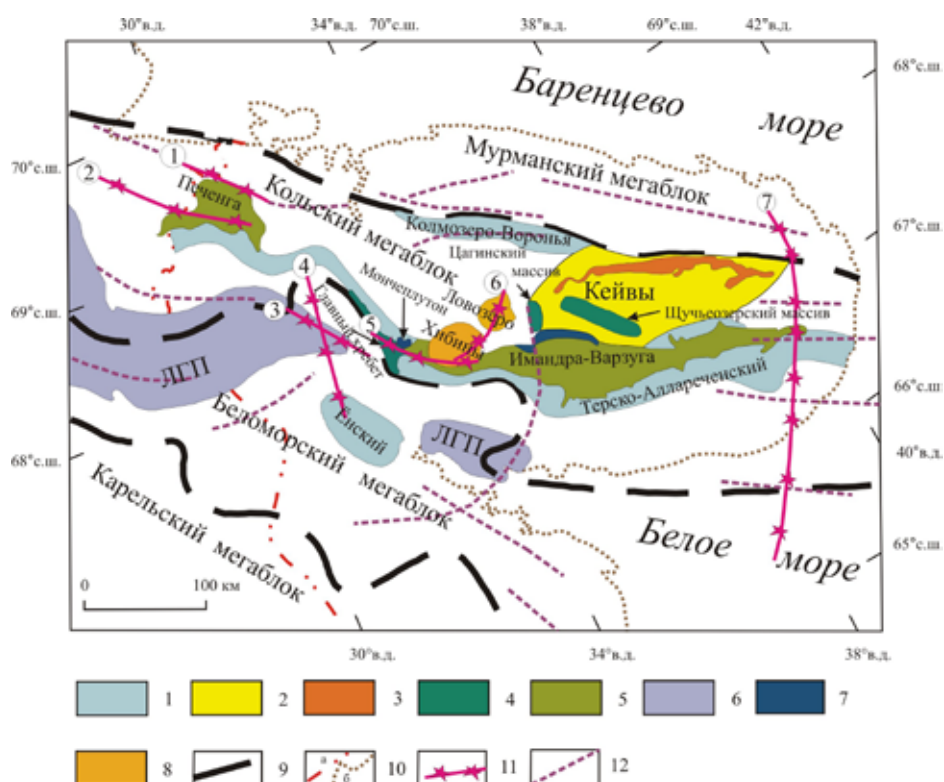


Рис. 4. Ослабленные зоны в фундаменте Кольского региона в архее, 2.6-2.5 млрд. лет назад. Условные обозначения см. на рис. 2. Цифры на карте: (а) раннепротерозойские магмапроводящие зоны, по геологическим данным и подтвержденные тектонофизическим моделированием: 1 – г. Генеральская, 2 – Порьиташская, 3 – Сальнотундровская-1, 4 – Сальнотундровская-2, 5 – Мончетундровская; (б) ослабленные зоны в фундаменте, активизировавшиеся в палеозое: 6 – Хибинская; (в) 7 – Восточно-Кольская (возраст и генезис не известны).

туры. Несомненно, заложение Терско-Алареченского зеленокаменного пояса и Печенгско-Варзугской палеорифтогенной системы, формировавшихся в виде линейных систем грабенообразных впадин, было обусловлено сложившимся характером напряженно-деформированного состояния земной коры в районе.

Полученные результаты не вступают в противоречие с принятым допущением того, что геодинамический режим в северо-восточной части Балтийского щита был внутриплитным.

Выполненные исследования показали, что развитие мобильно-проницаемых зон в пределах жёстких блоков северо-восточной части Балтийского щита может быть обусловлено напряжённо-деформированным состоянием земной коры региона, подверженной действию внешних удалённых сил. Как следствие, в условиях всестороннего сжатия региона в архее возникли благоприятные условия для формирования ослабленных зон в фундаменте, вызвавших развитие тектонических дислокаций, а также расколов коры, способных дренировать очаги магмагенерации.

Согласно результатам исследований, в северо-восточной части Балтийского щита чётко прослеживается унаследованность положения магмопроводящих структур от архея до раннего протерозоя. Следовательно, напряжённо-деформированное состояние среды, сформировавшееся в архее, определило развитие геодинамических и магматических мантийных процессов региона в раннем протерозое и, возможно, в последующие геологические эпохи. Разработанные методы могут быть использованы для экспресс-диагностики: они позволяют локализовать ослабленные зоны в фундаменте и оценивать степень их проницаемости с минимальными затратами времени и ресурсов.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (ОНЗ-6) «Геодинамика и физические процессы в литосфере» и РФФИ (проект № 09-05-12028-офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В.П., Беляев О.А., Волошина З.М. и др. Метаморфизм супракрустальных комплексов раннего докембрия: северо-восточная часть Балтийского щита. Л.: Наука, 1986. 272 с.
2. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. / Ред. Н.В. Мельников, В.В. Ржевский, М.М. Протодяконов. М.: Недра, 1975. 279 с.
3. Сейсмичность при горных работах. / Ред. Н.Н. Мельникова. Апатиты: Изд-во ГИИ КНЦ РАН, 2002. 325 с.
4. Филатова В.Т. Оценка напряжённо-деформированного состояния земной коры СВ части Балтийского щита в позднем архее // Докл. АН. 2009. Т. 424. № 2. С. 249-253.
5. Филатова В.Т. Влияние напряжённо-деформированного состояния среды на формирование ослабленных зон в архейском фундаменте СВ части Балтийского щита // Геофиз. журнал НАН Украины, 2009. Т. 31. № 3. С. 41-52.
6. Mitrofanov F.P., Pozhilenko V.I., Smolkin V.F. et al. Geology of the Kola Peninsula, Baltic Shield. Apatity: KSC RAS, 1995. 144 p.

О МЕЗОЗОЙСКОЙ МАГМАТИЧЕСКОЙ ПРОВИНЦИИ НА БАРЕНЦЕВОМОРСКОМ ОБРАМЛЕНИИ БАЛТИЙСКОГО ЩИТА: СТРОЕНИЕ, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ВОЗРАСТ И ГЕОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ

Шипилов Э.В.¹, Карякин Ю.В.²

¹ Мурманский морской биологический институт РАН, Мурманск, ship@polarcom.ru

² Геологический институт РАН, Москва, kariakin@ginras.ru

ON MESOZOIC MAGMATIC PROVINCE ON THE BARENTS SEA RIMMING OF THE BALTIC SHIELD: STRUCTURE, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ AGE AND FORMATION GEODYNAMICS

Shipilov E.V.¹, Kariakin Yu.V.²

¹ Murmansk Marine Biological Institute RAS, Murmansk, ship@polarcom.ru

² Geological Institute RAS, Moscow, kariakin@ginras.ru

New geochronological data on the Mesozoic basaltoid complexes of the Franz Josef Land and Spitsbergen archipelagos have been obtained. Applying interpretations of marine geological-geophysical data, the formation of the Barents Sea magmatic province has been justified. Discussed are peculiarities of distribution and scopes of the Jurassic-Cretaceous basic magmatism of the Barents Sea continental rim and the whole Arctic region.

В работе представлены новые $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возрастные датировки проб базальтоидов, отобранных авторами в ходе береговых экспедиций на архипелаги Земля Франца-Иосифа (ЗФИ) и Шпицберген в 2006-2010 гг. По западной части Земли Норденшельда (о. Зап. Шпицберген) радиологическое определение возраста

интрузивных образований (силлов) произведено впервые. С использованием интерпретации морских геолого-геофизических данных, обсуждаются особенности распределения и временные диапазоны проявлений юрско-мелового базальтового магматизма исследуемых районов Баренцевоморской континентальной окраины и Арктического региона в целом.

В пределах континентальных окраин Арктики известно несколько обособленных ареалов проявления позднемезозойского базальтоидного магматизма [4, 12-14, 16, 18, 19, 26, 27, 28]: Баренцевоморский, Свердрупский (Канадский Арктический архипелаг и северная оконечность Гренландии) и архипелаг Де-Лонга (шельф Восточно-Сибирского моря) (рис. 1). Согласно проведенным авторами реконструкциям [14, 19], ареалы базальтоидного магматизма трёх указанных выше окраин в юрско-раннемеловое время входили в состав единой колоссальной по размерам магматической провинции, в англоязычной терминологии – «LIP», или «HALIP» (High Arctic Large Igneous Province). Самый обширный – Баренцевоморский ареал, получивший распространение в границах одноимённой континентальной окраины. Он охватывает архипелаги Шпицберген и ЗФИ и прилегающий к ним шельф (рис. 1).

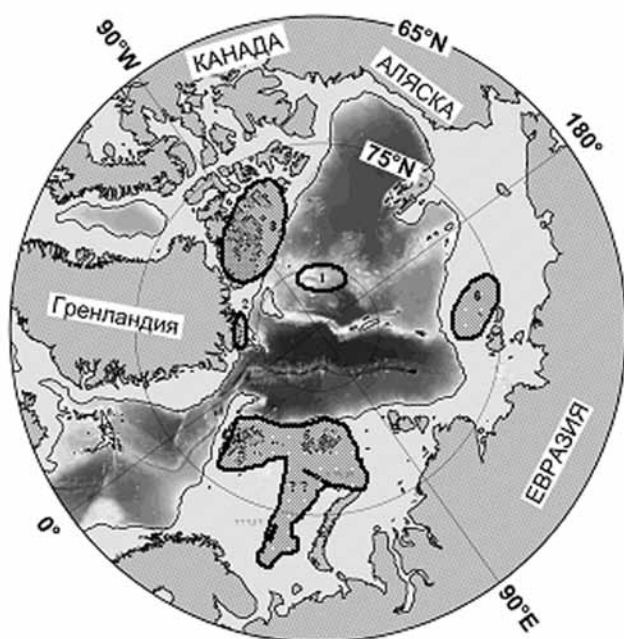


Рис. 1. Области и районы проявлений юрско-мелового базальтоидного магматизма в Арктике (окоптурены жирной чёрной линией), обусловленные действием Баренцевоморско-Амеразийского суперплюма: 1 – хребет Альфа, 2 – Северная Гренландия, 3 – Свердрупский бассейн (Канадский Арктический архипелаг), 4 – архипелаг Шпицберген, 5 – архипелаг Земля Франца-Иосифа, 6 – о. Беннетта (о-ва Де-Лонга, Новосибирский архипелаг). БП – Баренцевоморская магматическая провинция. Двойные линии – положение сейсмических разрезов (рис. 2). Граница континентальных и океанических областей обозначена 2000-метровой изобатой.

проявляются в диапазоне от пермско-триасового до нижнемелового комплексов (рис. 2), вплоть до экспозиции их сохранившихся от эрозии останцов (дайки) на поверхности дна моря вблизи ЗФИ. В пределах архипелага наблюдаются хорошо сохранившиеся в рельефе и отчётливо читаемые на космоснимках гряды даек, покровы и – в многочисленных обнажениях (в т. ч. Шпицбергена) – силлы, частые пластовые тела которых вскрыты скважинами и нередко венчают разрезы и бронируют отложения от размыва.

Предположения о том, что «аномальные сейсмические горизонты» в разрезе осадочного чехла Восточно-Баренцевоморского бассейна обусловлены базальтоидными интрузиями, выдвинуты рядом авторов более двадцати лет назад [8, 20, 21]. Однако геологическое подтверждение они получили только после того, как Лудловской скважиной в центральной части Восточно-Баренцевоморского мегапрогиба в разрезе триаса были вскрыты два самых верхних прослоя базальтов [5]. Изучение показало, что силлы представлены преимущественно габбро-диабазовыми и габбро-долеритовыми породами.

Проявления юрско-мелового базальтоидного магматизма в осадочном чехле Баренцевоморской континентальной окраины зафиксированы различными геологическими и геофизическими методами. Однако в большинстве опубликованных отечественных и особенно зарубежных работ в качестве основных районов магматизма рассматриваются лишь его проявления, установленные в ходе геологических съёмок и бурения параметрических скважин на ЗФИ и Шпицбергене. Соответственно, ареал магматизма ограничивался периметром занятой архипелагами площади.

По результатам авторской интерпретации морских геолого-геофизических данных, т.н. аномальные сейсмические горизонты (обусловленные базальтоидными интрузиями – силлами) насыщают разрез терригенных отложений. В плане они прослеживаются от ЗФИ в виде языка далеко на юг вдоль Восточно-Баренцевоморской троговой системы [4, 5, 20, 21], придерживаясь полосы её депоцентра с трансформированной утонённой земной корой. На многочисленных сейсмических разрезах через Южно- и Северо-Баренцевоморскую впадины отчётливо видно, что в направлении с юга на север пакеты интрузивных базальтоидных тел занимают всё более высокие стратиграфические и гипсометрические уровни в разрезе осадочного чехла. Они максимально

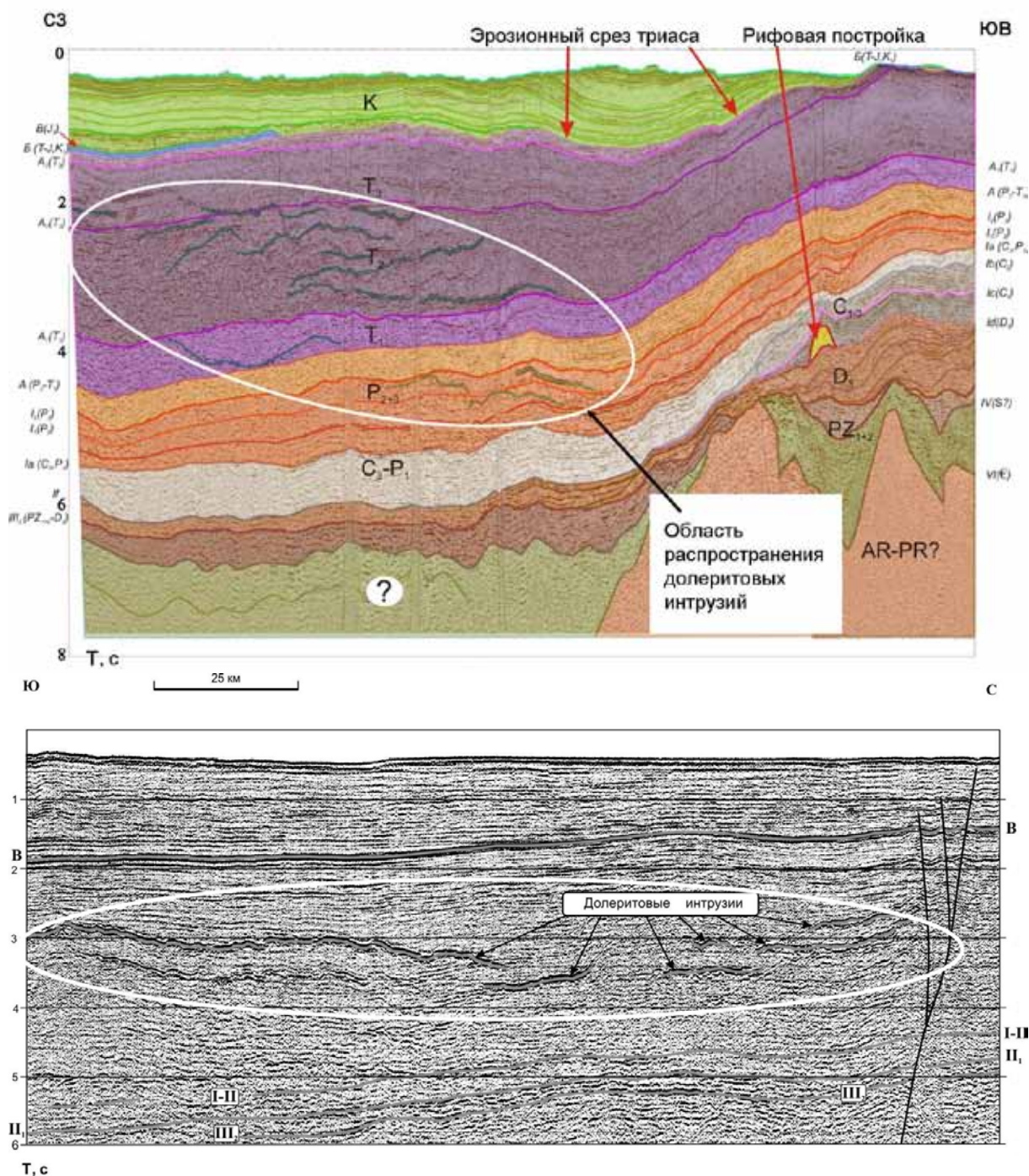


Рис. 2. Сейсмогеологические разрезы, иллюстрирующие распространение базальтоидных силлов в осадочном чехле впадин: сверху – Северо-Баренцевоморской (профиль 200705, по [9] с изменениями), внизу – Южно-Баренцевоморской (профиль 81108, по [22] с изменениями). По бокам разрезов – индексы отражающих сейсмических горизонтов и их стратиграфическая привязка (в скобках). Положение профилей на рис. 1.

По химическому составу они аналогичны траповым образованиям архипелагов ЗФИ и Шпицберген [4, 11, 18]. Их возраст, определённый К-Аг методом, составил 131-139 млн. лет для верхнего силла (неоком: готерив-валанжин) и 159 млн. лет для второго силла, расположенного на 143 м ниже (оксфорд). Мощность пластов – 27 и 5 м, соответственно [5] (рис. 3).

По результатам анализа геологических и геофизических данных был оконтурен ареал Баренцевоморской магматической провинции (рис. 1). В плане она имеет Т-образную конфигурацию с размахом с юга на север ~ 1300-1400 км, с запада на восток (от Зап. Шпицбергена до жёлоба Св. Анны) – ~ 1300 км. По приблизительным подсчётам площадь провинции составляет ~ 800 000 км². Интервал насыщения интрузиями разреза только верхнепалеозойско-триасового осадочного чехла колеблется от 1 км по пе-

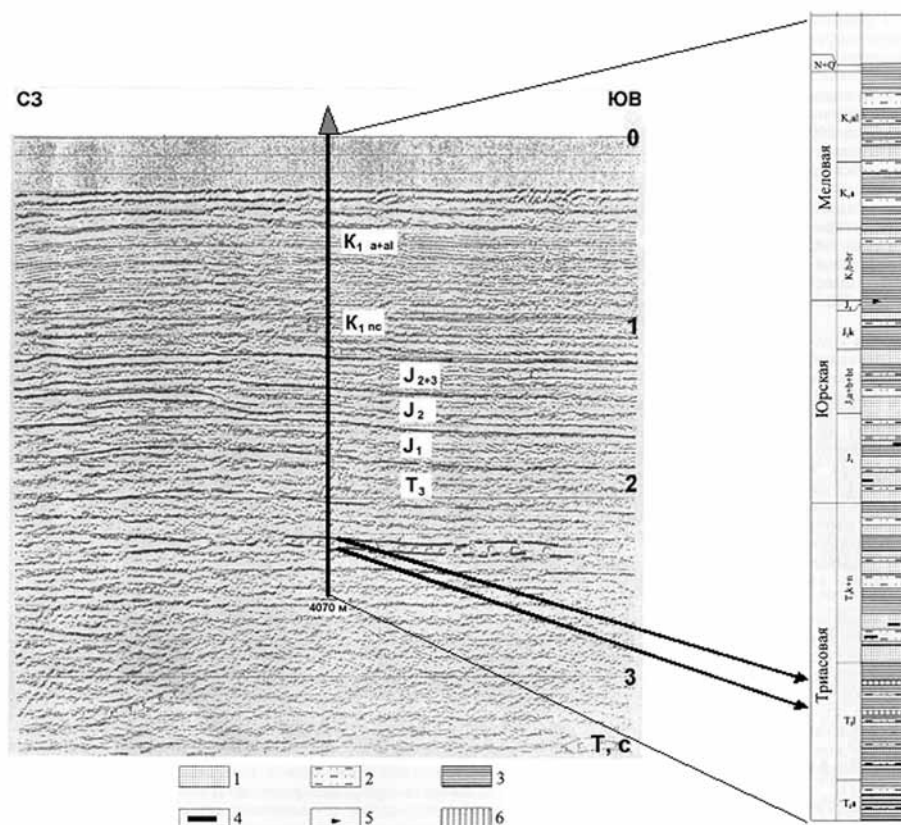


Рис. 3. Сопоставление сейсмического разреза (фрагмент профиля 088513) Лудловской площади и разреза скважины, вскрывшей пластовые тела силлов в терригенном разрезе триаса [15]. Стрелками показано положение силлов в разрезе скважины. Литологический состав: 1 – песчаники, 2 – алевролиты, 3 – глины, аргиллиты, 4 – угленосность, 5 – битуминозные аргиллиты, 6 – базальты.

риферии провинции до 6-8 км и более в депоцентре Восточно-Баренцевоморского бассейна. Мощность пластовых тел базальтов варьирует от нескольких до десятков и сотен метров, судя по их обнажениям и результатам бурения параметрических скважин на островах Шпицбергена и ЗФИ. Количество базальтовых тел в разрезе осадочного чехла увеличивается от периферии (о. Зап. Шпицберген) к Хинлопенской зоне разломов и прогибов и особенно к центру провинции (ЗФИ), где зафиксированы и покровы. Число пластов базальтов может достигать здесь нескольких десятков. Учитывая общую мощность палеозойско-юрского осадочного выполнения в Восточно-Баренцевоморском бассейне (~ 17-18 км), здесь можно ожидать большего их количества.

Остановимся на тектонической приуроченности проявлений мезозойского магматизма Баренцевоморской провинции. Магматические тела тяготеют к областям деструкции литосферы – разломным зонам различного порядка и кинематики, сопровождающих формирование разномасштабных рифтовых бассейнов. Вместе с тем, платобазальтовый магматизм в регионе получил интенсивное развитие в пределах сводово-блоковых поднятий, венчаемых ЗФИ и Шпицбергенем, а также на севере Адмиралтейского поднятия. Дайки северо-западного простирания секут раннекимммерийские складчатые деформации северной оконечности Новой Земли [7]. Это подчёркивает разнообразие тектоно-геодинамических обстановок, в которых проявлялся магматизм, обусловленный действием Баренцевоморско-Амеразийского юрско-мелового суперплюма [19].

Результаты определения абсолютного возраста базальтоидных образований Шпицбергена и ЗФИ (преимущественно К-Аг методом) приводятся в ограниченном списке публикаций [2, 11, 23, 24]. В работе В.Д. Дибнера [23] диапазон мезозойского магматизма ЗФИ определён значениями 240-60 млн. лет. Его максимальная активность проявилась в период $172 \pm 12 - 92 \pm 6$ млн. лет, когда внедрились 23 гигабиссальные интрузии. В интервале 125-97 млн. лет формировались осадочно-вулканогенные комплексы, о чём свидетельствуют результаты палеонтологических исследований. По данным А.Ф. Грачёва с соавторами [25], магматическая активность архипелага проявилась в течение очень короткого интервала времени – 116 ± 5 млн. лет.

Первые опубликованные (1966 г.) определения абсолютного возраста долеритовых силлов Шпицбергена (правобережье Ис-фьорда) К-Аг методом представлены значениями 110 ± 10 , 125 ± 12 , 135 ± 15 , 149 ± 17 млн. лет, в северной части пролива Хинлопен – 144 ± 13 млн. лет [24]. По результатам двадцати двух К-Аг определений Ю.П. Бурова с соавторами [2], возраст базальтоидных интрузий Шпицбергена составляет 198-93 млн. лет; выделяются два пика магматической активности – 144 ± 5 и 105 ± 5 млн. лет.

Из последних статей, посвящённых известным и новым возрастным оценкам, выделяется работа [10], где абсолютные датировки мезозойских базальтоидов (силлы, дайки, покровы и др.) ЗФИ варьируют от 221 до 95 млн. лет. В этом интервале авторами различаются пять фаз магматической активизации: 220, 145, 128, 120, 114 и 95 млн. лет.

Всё вышеизложенное свидетельствует о неоднозначности трактовки возрастного интервала как мезозойского магматизма архипелагов в целом, так и дифференцированных пиков его активизации.

Полученные авторами радиологические оценки (только $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) возраста геологических объектов ЗФИ (табл. 1) и Шпицбергена позволяют конкретизировать отдельные проблемы и провести некоторые геологические корреляции.

Таблица 1. Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования базальтоидов ЗФИ.

Остров	Фация	№ обр.	Фракция	Интегральный возраст	Возраст плато	Изохронный возраст	Итоговый возраст**
Хейса	дайка	65-3	плагиоклаз	132.2 ± 3.2	134.0 ± 3.4	134.6 ± 4.1	133.8 ± 3.4
			пироксен	142.1 ± 23.9	127.4 ± 23.3	97.3 ± 26.3	
	дайка	74-2	плагиоклаз	138.9 ± 5.5	134.0 ± 4.6	137.2 ± 6.6	133.5 ± 4.1
			пироксен	126.3 ± 8.5	131.6 ± 9.2	150.3 ± 29.8	
	дайка	79-4	плагиоклаз	139.8 ± 3.0	138.0 ± 3.0	130.1 ± 10.6	138.1 ± 2.6
			пироксен	144.0 ± 7.3	138.5 ± 5.1	135.6 ± 6.5	
	дайка	40-1	плагиоклаз	169.4 ± 4.4	125.2 ± 5.5	124.4 ± 8.1	125.2 ± 5.5
	силл	80-3	плагиоклаз	129.4 ± 3.3	125.9 ± 2.8	121.3 ± 6.6	126.2 ± 2.8
			пироксен	135.9 ± 15.0	137.8 ± 17.5	109.4 ± 29.3	
	силл	81-2	плагиоклаз	134.4 ± 3.3	131.1 ± 2.4	131.2 ± 3.4	131.6 ± 2.4
			пироксен	143.7 ± 12.4	148.0 ± 14.0	148.1 ± 34.0	
	покров	90	пироксен	129.4 ± 10.4	128.8 ± 12.1	124.5 ± 26.9	128.8 ± 12.1
Нортбрук	покров	Н-1	плагиоклаз	160.8 ± 10.8	157.6 ± 8.7	156.7 ± 11.0	158.4 ± 5.4
			пироксен	163.8 ± 7.4	158.9 ± 6.8	158.4 ± 8.5	
Гукера	покров	38-5	плагиоклаз	227.3 ± 8.0	189.1 ± 11.4	163.3 ± 19.0	189.1 ± 11.4
Земля Александры	покров (верхний)	24-2	плагиоклаз	133.8 ± 4.4	138.5 ± 4.0	133.4 ± 4.9	135 ± 4
			пироксен	108.0 ± 9.2	117.6 ± 8.0	119.3 ± 24.9	
		28-9	плагиоклаз	137.3 ± 7.1	$< 132.0 \pm 6.5^*$	138.4 ± 7.2	131.2 ± 5.9
			пироксен	281.8 ± 21.3	127.3 ± 14.6	138.4 ± 7.2	
	покров (средний)	27-5	плагиоклаз	172.4 ± 11.0	$< 152.6 \pm 14.5^*$	150.5 ± 27.2	152.6 ± 14.5
		23-6	плагиоклаз	498.5 ± 7.5	156.5 ± 5.3	148.8 ± 11.7	156.5 ± 5.3
	покров (нижний)	25-6	плагиоклаз	196.7 ± 2.2	191.4 ± 3.2	181.9 ± 7.3	189.9 ± 3.1
			пироксен	193.9 ± 11.9	161.6 ± 14.0	-	
		26-4	плагиоклаз	207.7 ± 5.2	196.5 ± 6.3	199.1 ± 7.4	196.5 ± 6.3

Примечание. Значения возрастов приведены в млн. лет. *Значение возраста, рассчитанное для ступени в средней части седлообразного спектра. ** При наличии данных по плагиоклазу и пироксену в качестве возраста формирования берётся среднее взвешенное по двум датировкам; при наличии данных по одному минералу – возраст плато, в противном случае – изохронный.

Из анализа полученных данных следует, что на ЗФИ существуют три группы сближенных значений итоговых возрастов базальтоидных образований (привязка к Международной шкале геологического времени, 2009): 196.5 ± 6.3 – 189.1 ± 11.4 млн. лет (ранняя юра: геттанген – плинсбах), 158.4 ± 5.4 – 152.6 ± 14.5 млн. лет (поздняя юра: оксфорд – кимеридж), 138.1 ± 2.6 – 125.2 ± 5.5 млн. лет (ранний мел: валанжин – баррем-апт) (рис. 4, ст. 5). В последнюю возрастную группу входят и силлы западной части Земли Норденшельда (о. Зап. Шпицберген) [18]. По определениям авторов (по пироксену), возраст Западного силла (обр. S-10) – 133 ± 4.3 млн. лет, Восточного – (обр. S-6) – 132.9 ± 1.4 млн. лет (оба готерив).

По результатам исследований авторов, раннеюрские и позднеюрско-раннемеловые магматические комплексы резко отличаются не только по химизму, но и по составу расплавных включений в минералах, глубине и температуре магмогенерации [3, 4]. Вместе с тем, полученные характеристики говорят о сходстве физико-химических параметров магматических систем раннемелового магматизма Шпицбергена и

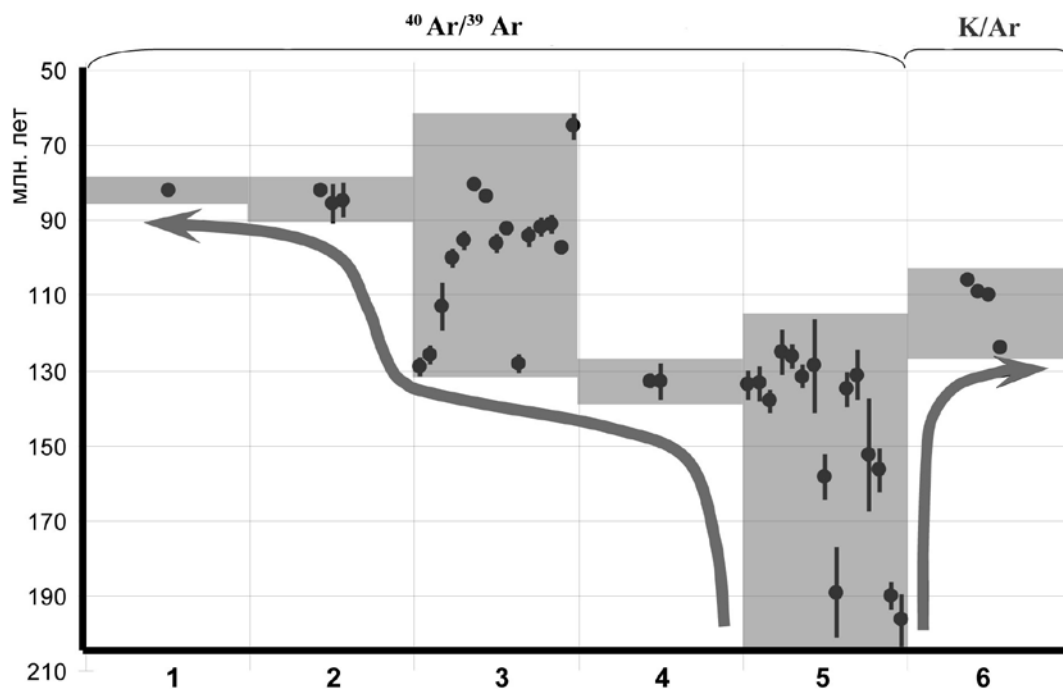


Рис. 4. 2D-модель развития Баренцевоморско-Амеразийского суперплюма по данным радиологического датирования базальтоидных образований (точки и точки с линиями) магматических областей и районов Арктики. Ось ординат – возраст (млн. лет), ось абсцисс – области и районы проявления магматизма (номера столбцов в соответствии с площадями, выделенными на рис. 1). Возрастные датировки магматизма по столбцам: 1 – по [28], 2 – по [27], 3 – по [28], 4 и 5 – по данным настоящей работы, 6 – по [12]. Стрелки – направления омоложения возраста магматизма относительно ЗФИ.

ЗФИ [18]. Базальты рассмотренных групп относятся к континентальным толеитовым, что следует из диаграммы $\text{TiO}_2\text{-Y/Nb}$ в работе [3, 4], на которой фигуративные точки составов образуют облако с негативным трендом, тяготея к полю континентальных толеитов.

Полученные радиологические датировки трёх возрастных групп базальтоидов хорошо коррелируются с регрессивно-трансгрессивными циклами мезозойской истории ЗФИ, в которой выделяется два этапа континентального осадконакопления: поздне триасово-раннеюрский и позднеюрско-раннемеловой, разделяемые среднеюрским этапом морской трансгрессии [3]. За всё время исследований на архипелаге пиллоу-базальты обнаружены не были.

1. Раннеюрский магматический комплекс (базальтовые покровы о-вов Земля Александры и Гукера) начал формироваться после двух знаменательных тектоно-геодинамических событий в Баренцевоморском регионе. Первое – позднепермско-триасовое погружение Восточно-Баренцевоморского мегабассейна, по темпам опережающее лавинную седиментацию, которая привела к накоплению гигантской (10-11 км) линзы терригенных отложений [13]. Вероятно, это событие ускорило проявление начального этапа излияний базальтов, обусловленного подъёмом Баренцевоморско-Амеразийского суперплюма, который можно рассматривать как компенсационный (в ответ на быстрое погружение). Второе знаковое событие – формирование Новоземельского складчато-надвигового пояса [1, 7, 17].

2. Позднеюрско-меловой отрезок времени объединяет ранний и поздний магматические этапы. Ранний (J_3 – оксфорд-кимеридж) совпадает с началом регрессивного цикла, когда морские отложения сменяются субмаринными и углистыми. На этом этапе (в преддверии самого значительного по объёму продуктов магматизма), вероятно, локально произошло излияние потоков базальтов незначительной мощности (о-ва Земля Александры и Нортбрук).

3. Магматическая активность третьего этапа, охватившего раннемеловой период с валанжина по апт, характеризуется наибольшим разнообразием форм проявления. Базальтовые покровы этого возраста несогласно залегают на подстилающих отложениях и слагают верхнюю часть разрезов островов. В этот интервал входят дайки о. Хейса северо-западного простирания и силлы о. Хейса и Земли Норденшельда (о. Зап. Шпицберген).

При сопоставлении с известными данными о возрасте базальтоидов Канадского Арктического архипелага, севера Гренландии и Новосибирских о-вов (рис. 4), представленные результаты свидетельствуют

о том, что наиболее ранние проявления базальтоидного магматизма (ранняя юра), обусловленные начальным этапом действия Баренцевоморско-Амеразийского суперплюма, имели место на архипелаге ЗФИ. Именно здесь, а не в Свердрупском бассейне, как указывается в ряде работ, находился центр магматической активности. Согласно данным работам [10], магматизм на ЗФИ мог продолжаться по сеноман (рубеж – 95 млн. лет). Всплывающий здесь плюм привёл к куполообразному подъёму литосферы архипелага, его растрескиванию и поддержанию в приподнятом состоянии в течение около 100 млн. лет. На этом отрезке времени Баренцевоморско-Амеразийский суперплюм, растекаясь под литосферой, формировал сначала Баренцевоморскую магматическую провинцию, затем спрединговый центр в Канадском бассейне. Самыми молодыми и затухающими генерациями магматизма были охвачены периферийные части океанического бассейна – его палеоконтинентальные окраины (рис. 1, 4).

Как показывают геодинамические реконструкции [14, 19], во время раскрытия Канадского бассейна его спрединговый центр через окраинно-континентальную трансформу и район архипелага ЗФИ мог совместиться по простиранию с депоцентром Восточно-Баренцевоморской троговой системы на палеоокраине Баренцевоморского региона. Поэтому значительный объём базальтоидного магматизма сосредоточился не только вдоль трансформной континентальной окраины, но и был внедрён в гигантскую линзу осадочных отложений Восточно-Баренцевоморского мегабассейна. Вероятно, по этой причине магматический бюджет спредингового центра значительно снизился, что стало одной из причин его отмирания.

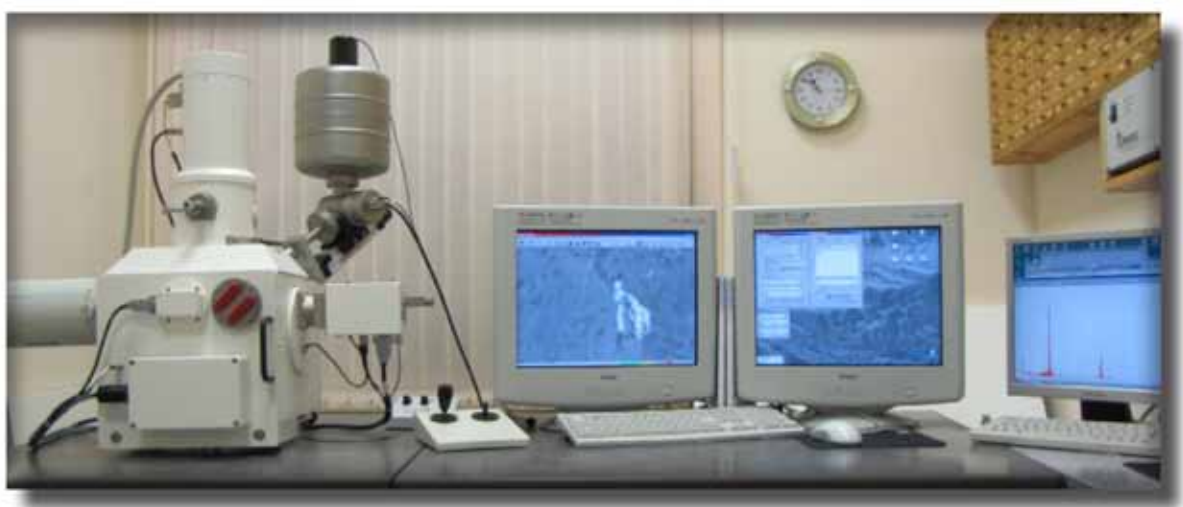
Работа проведена в рамках Программ фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 14 и Президиума РАН № 16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданов Н.А., Хаин В.Е., Шипилов Э.В. Раннемезозойская геодинамика Баренцево-Карского региона // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 4. С. 511-515.
2. Буров Ю.П., Красильщиков А.А., Фирсов Л.В. и др. Геология Свальбарда. Л.: Изд-во НИИГА, 1976. С. 117-125.
3. Карякин Ю.В., Скляров Е.В., Травин А.В. и др. Возраст и состав базальтов центральной и юго-западной частей архипелага Земля Франца-Иосифа // Тектоника и геодинамика складчатых поясов и платформ фанерозоя. Т. 1. М.: ГЕОС, 2010. С. 293-301.
4. Карякин Ю.В., Шипилов Э.В. Геохимическая специализация и Ar/Ar возраст базальтоидного магматизма островов Земля Александры, Нортбрук, Гукера и Хейса (архипелаг Земля Франца-Иосифа) // Докл. АН. 2009. Т. 425. № 2. С. 213-217.
5. Комарницкий В.М., Шипилов Э.В. Новые геологические данные о магматизме Баренцева моря // Докл. АН. 1991. Т. 320. № 5. С. 1203-1206.
6. Кораго Е.А., Столбов Н.М. Природа шельфа и архипелагов Европейской Арктики. Комплексные исследования природы Шпицбергена. Вып. 10. М.: ГЕОС, 2010. С. 413-417.
7. Кораго Е.А., Тимофеева Т.Н. Магматизм Новой Земли в контексте геологической истории Баренцево-Северокарского региона. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2005. 225 с.
8. Маргулис Л.С. О геологической природе аномальных отражающих горизонтов в триасовых отложениях Баренцева моря // Докл. АН. 1986. Т. 290. № 1. С. 184-187.
9. Павлов С.П., Шлыкова В.В., Григорьева Б.М. Некоторые результаты сейсморазведочных работ в северо-восточной части Баренцевоморского шельфа // Проблемы морской палеоэкологии биогеографии в эпоху глобальных изменений. Комплексные исследования природы Шпицбергена. Вып. 9. М.: ГЕОС, 2009. С. 129-137.
10. Пискарёв А.Л., Хойнеман К., Макарьев А.А. и др. Магнитные параметры и вариации состава магматических пород архипелага Земля Франца-Иосифа // Физика Земли. 2009. № 2. С. 66-83.
11. Тараховский А.Н., Фишман М.В., Школа И.В. и др. Возраст траппов Земли Франца-Иосифа // Докл. АН. 1982. Т. 266. № 4. С. 965-969.
12. Фёдоров П.И., Флёров Г.Б., Головин Д.И. Новые данные о возрасте и составе вулканических пород острова Беннетта, Вост. Арктика // Докл. АН. 2005. Т. 400. № 5. С. 666-670.
13. Шипилов Э.В. К тектоно-геодинамической эволюции континентальных окраин Арктики в эпоху молодого океанообразования // Геотектоника. 2004. № 5. С. 26-52.
14. Шипилов Э.В. Генерации спрединговых впадин и стадии распада вегенеровской Пангеи в геодинамической эволюции Арктического океана // Геотектоника. 2008. № 2. С. 32-54.
15. Шипилов Э.В. О тектономагматическом факторе в формировании месторождений-гигантов углеводородов Восточно-Баренцевоморского бассейна // Докл. АН. 2010. Т. 434. № 4. С. 509-514.

16. Шипилов Э.В. О позднемезозойском вулканизме Восточно-Арктической континентальной окраины Евразии (Восточно-Сибирское море) по сейсмическим данным // Докл. АН. 2011. Т. 436. № 4. С. 504-508.
17. Шипилов Э.В., Верниковский В.А. Строение области сочленения Свальбардской и Карской плит и геодинамические обстановки её формирования // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 1. С. 75-92.
18. Шипилов Э.В., Карякин Ю.В. Новые данные о базальтоидном магматизме Западного Шпицбергена // Докл. АН. 2010. Т. 430. № 6. С. 810-815.
19. Шипилов Э.В., Карякин Ю.В., Матишов Г.Г. Баренцевоморско-Амеразийский юрско-меловой супер-плюм и инициальный этап геодинамической эволюции Арктического океана // Докл. АН. 2009. Т. 426. № 3. С. 369-372.
20. Шипилов Э.В., Моссур А.П. Об аномальных сейсмических горизонтах в осадочном чехле Баренцева моря // Геотектоника. 1990. № 1. С. 90-97.
21. Шипилов Э.В., Моссур А.П. Глубинная структура осадочного чехла Арктического региона // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 10. С. 112-122.
22. Шипилов Э.В., Шкарубо С.И. Литолого- и сеймостратиграфические комплексы осадочных бассейнов Баренцево-Карского шельфа. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. 266 с.
23. Dibner V.D. Geology of Franz Josef Land. Norsk Polarinstitut. Meddelelser. Oslo. 1998. N 146. 190 p.
24. Gayer R.A., Gee D.G., Harland W.B. et al. T.S. Radiometric age determinations on rocks from Spitsbergen. Oslo: Norsk Polarinstitut. Skrifter, N. 137. 1966. 39 p.
25. Grachev A.F., Arakelyantz M.M., Lebedev V.A. et al. New K-Ar ages for basalts from Franz Josef Land // Rus. J. Earth Sci. 2001. V. 3. N. 1.
26. Jansa L.F., Pe-Piper G. Middle Jurassic to Early Cretaceous igneous rocks along Eastern North American continental margin // The Amer. Assoc. of Petroleum Geologists Bullet. 1988. V. 72. N. 3. P. 347-366.
27. Kontak D.J., Jensen S.M., Dostal J., Archibald D.A., Kyser T.K. Cretaceous mafic dyke swarm, Peary Land, Northernmost Greenland: geochronology and petrology // Canad. Miner. 2001. V. 39. P. 997-1020.
28. Villeneuve M., Williamson M.-C. Ar/Ar dating of mafic magmatism from the Sverdrup basin magmatic province // Proc. 4th Int. Conf. on Arctic Margins / Ed. R.A. Scott, D.K. Thurston. Anchorage, Alaska: MMS, 2006. P. 206-215.

Технологическая, техническая и экспериментальная минералогия



Technological, technical and
experimental mineralogy



МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛООТХОДОВ ОТ СЖИГАНИЯ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Белогурова Т.П.¹, Нерадовский Ю.Н.², Крашенинников О.Н.¹, Михановина И.А.¹, Беляевский А.Т.¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,

Апатиты, krash@chemy.kolasc.net.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, nerad@geoksc.apatity.ru

MINERAL COMPOSITION AND MAJOR PROPERTIES OF ASHES FROM A WATER-COAL FUEL BURNING

Belogurova T.P.¹, Neradovsky Yu.N.², Krashennnikov O.N.¹, Mikhannoshina I.A.¹, Beliaevsky A.T.¹

¹ Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,

Апатиты, krash@chemy.kolasc.net.ru

² Geological Institute KSC RAS, Apatity, nerad@geoksc.apatity.ru

The mineral and chemical composition, structure and major physical-technical properties of the ash produced by the water-coal fuel burning have been studied. Shown is a possible utilization of the ash as a mineral admixture to concrete.

В связи с мировым энергетическим кризисом, повлекшим за собой увеличение стоимости нефти и газа, всё более актуальной становится проблема производства тепловой и электрической энергии из угля. Один из возможных путей масштабного вовлечения угля в производство энергии – его сжигание в виде водоугольного топлива (ВУТ) вместо традиционных способов сжигания в котельных топках. Этот способ обладает рядом экономических, экологических и эксплуатационных преимуществ по сравнению с пылевидными.

В Институте теплофизики СО РАН (г. Новосибирск) проработаны и опытно-промышленным путём реализованы основные компоненты модульной технологии подготовки, хранения и сжигания ВУТ для использования в малой промышленности.

В качестве экспериментального полигона для освоения в Мурманской обл. технологии сжигания ВУТ вместо традиционного мазута выбран пос. Ёнский, отличающийся повышенными затратами на отопление. На базе местной котельной проведена проверка технологии, подтвердившая возможность её промышленного применения. Однако многие вопросы теории и совершенствования технологии ВУТ требуют доработки.

Одно из основных направлений утилизации дисперсных техногенных продуктов – использование золоотходов от сжигания ВУТ в строительной индустрии, в частности, для производства бетонов. В лаборатории бетонов ИХТРЭМС КНЦ РАН исследованы технологические пробы золоотходов, полученных при сжигании углей по новой технологии ВУТ в опытных котельных г. Новосибирска и пос. Ёнского. Результаты исследований сопоставили с золоотходами Апатитской ТЭЦ, полученными от сжигания угля по традиционной технологии. В табл. 1 представлен химический состав золоотходов.

Таблица 1. Химический состав золоотходов.

проба	Содержание, масс. %											
	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	C	Al ₂ O ₃	п.п.п.
АТ	55.15	2.94	2.71	10.32	1.29	2.18	0.22	0.23	1.00	1.55	13.02	3.52
ЕН	38.67	2.51	1.02	12.70	1.74	1.91	0.17	0.57	6.77	8.94	13.77	8.45
НБ	52.26	3.22	2.33	8.08	0.81	2.02	0.25	0.34	1.72	7.35	15.20	3.29
												96.87

В опытах использованы золоотходы от сжигания различных углей:

АТ – золоотходы из золоотвала Апатитской ТЭЦ, полученные путём сжигания каменного угля Интинского месторождения в пылевидном состоянии;

ЕН – золоотходы из котельной пос. Ёнского, полученные путём последовательного дробления, мокрого измельчения (приготовления ВУТ) и дальнейшего сжигания каменного угля марки «Гр» шахты Заречная (г. Ленинск-Кузнецкий);

НБ – золоотходы из теплогенерирующей установки ООО «Завод стеновых блоков» (г. Новосибирск), полученные путём сжигания каменного угля марки «Кузнецкий Д» в виде ВУТ.

Исходя из химического состава, все золы относятся к кислому типу, но в их составе имеются существенные различия. По содержанию SiO₂ (52.26 %) НБ наиболее близки АТ (55.15 %). В их составе присут-

ствует максимальное количество глинозёма Al_2O_3 (15.2 %) и оксида кальция CaO (3.22 %). Химсостав ЁН отличается повышенным содержанием углерода C (8.94 %), оксидов железа Fe_2O_3 (12.7 %) и серы SO_3 (6.77 %).

Минералогический анализ золоотходов выполнен оптическими методами в отражённом свете в ГИ КНЦ РАН. В табл. 2 приведены 6 основных минеральных фаз в золоотходах, полученных из различного угля и разными технологиями сжигания.

Таблица 2. Минеральный состав золоотходов.

Минеральные фазы	Содержание минеральных фаз в золоотходах, масс. %		
	АТ	ЕН	НБ
Сплошной графит	ед. зн.	1	10
Пористый графит	5	30	40
Силикатное стекло	60	1	15-20
Спёк	35	30	30
Оксиды железа	2, гематит	30, лепидокрокит	5-10, гематит, гётит
Обломки силикатных минералов	ед. зн.	7-10	5-10
Крупность частиц	< 0.3 мм	< 1.0 мм	< 0.3 мм

Минералогический анализ установил, что в золоотходах от сжигания ВУТ и пылевидного угля присутствуют несколько однотипных компонентов, относящихся к продуктам сгорания органического вещества и продуктам термического изменения неорганических шлакообразующих продуктов и сульфидов.

Графит присутствует в форме сплошных обломков и пористых частиц. Сплошной графит образует плотные частицы размером менее 100-200 мкм, преимущественно угловатые, неправильные, линзовидные. Многие частицы гомогенные, скрытокристаллические, но отмечается присутствие зёрен кристаллического графита с ярко выраженной слоистостью чешуек графита по полоскам (рис. 1 а). Твёрдость графита сильно варьирует, что обусловлено присутствием в золе пирографита. Содержание сплошного графита составляет от единичных зёрен в АТ до 10 % в НБ.

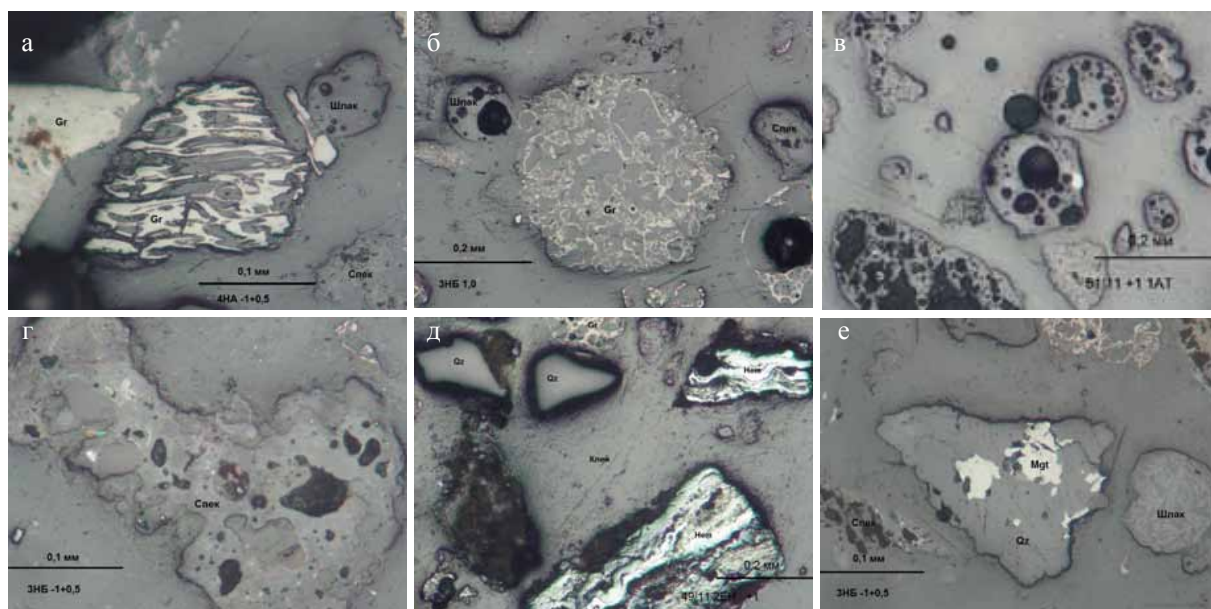


Рис. 1. Основные минералогические фазы золоотходов: а – частица сплошного графита с грубой слоистостью; б – частица пористого графита со сложным кружевоподобным строением; в – шарообразные образования шлака с включениями сульфидных и оксидных фаз (светлое); г – спёк из шлака, обломков силикатных частиц и оксидов железа; д – неоднородные пористые частицы гематита; е – обломок кварца с включениями магнетита.

Пористый графит представляет собой сложные шаровидные пустотелые частицы с ажурными контурами ячеек (рис. 1 б). Размеры частиц – менее 300 мкм, объём частиц – от 5 % в АТ до 30-40 % в золоотходах от сжигания ВУТ, содержание графита в объёме частиц – от 20-50 %. По физическим свойствам графит в пористых частицах аналогичен графиту в сплошных частицах, отдельные участки различаются по твёрдости

и анизотропии. Их особенностью является высокая пористость, неравномерная твёрдость и хрупкость. Вероятно, эти частицы относятся к коксу (несгоревшему углю), что требует особого контроля над их количеством.

Силикатное стекло представлено шариками с многочисленными порами разного размера. Частицы имеют плотную внешнюю оболочку, но внутри часто пустотелые. Объём пор варьирует от 5 до 50 %. Размеры частиц – менее 200 мкм. Общее количество силикатного стекла в золе варьирует от 1 % в ЁН до 60 % в АТ. По составу стекло однородное, включений других фаз немного, но постоянно присутствуют частицы оксидов железа, графита и металлов (рис. 1 в). Рассматриваемые продукты кристаллизации, образованные из неорганической примеси угля, относятся к шлакам.

Спёки. К этому виду относятся поликомпонентные частицы, образовавшиеся в результате термического спекания пылевидных частиц, различных расплавленных и нерасплавленных продуктов. Их также можно отнести к шлаку, но в отличие от него, в них мало стекла и много других фаз, в т. ч. нерасплавленных частиц силикатов, тонких зёрен оксидов и сульфидов, графита и т.д. (рис. 1 г). Содержание спёков во всех исследованных золоотходах примерно одинаковое ~ 30 %.

Оксиды железа постоянно присутствуют в продуктах сжигания угля в объёме 2-10 %, достигая 30 % в ЁН. Являются продуктами термического преобразования сульфидного вещества. Во включениях нередко обнаруживаются пирит и металлическое железо. В разных золоотходах представлены разными минералами, отличающимися твёрдостью, внутренними рефlekсами и отражательной способностью. По структуре частицы оксидов железа – сложные тонкокристаллические, полосчатые, зональные, пористые. В АТ и НБ установлены в основном гематит и гётит; в ЁН – лепидокрокит (рис. 1 д).

Обломки нерасплавленных минералов присутствуют в золоотходах от единичных зёрен до 10 %. В минимальном количестве обнаружены в АН. Минеральный состав обломков различный, но преимущественно кварцевый. Особенностью обломков является остроугольная форма и включения неизменённых минералов, в частности, магнетита (рис. 1 е).

Таким образом, минералогический анализ показал, что при сжигании угля в пылевидном состоянии на Апатитской ТЭЦ образуются золоотходы с полным сгоранием углерода, низким содержанием оксидов железа и переходом остатка в силикатные шлаки.

Золоотходы от сжигания ВУТ отличаются большим количеством рыхлого углеродистого остатка и спёков, низким содержанием оплавленного шлака и высоким содержанием оксидов железа, что определяет свойства золоотходов.

Рентгенографические исследования согласуются с минералогическим и химическим анализами. На рентгенограммах всех проб золоотходов идентифицируются пики кварца, графита, магнетита, гематита, муллита, карбоната, силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция. Дифференциально-термическим анализом в пробах установлен единственный экзотермический эффект при температуре 480-550 °С, который обусловлен наличием в золе коксовых и полукоксовых остатков частиц топлива, не сгоревших при высокой температуре. Этот эффект наиболее ярко выражен в НБ и ЁН, в которых содержится больше несгоревшего угля, что также подтверждается анализами.

Особенности формообразования частиц золоотходов иллюстрируют микрофотографии, полученные с помощью растрового микроскопа. На рис. 2 представлено морфогенетическое многообразие частиц золоотходов, характерное для определённого способа сжигания угля. Золам от сжигания ВУТ (ЁН и НБ), в отличие от традиционного способа сжигания угля (АТ), свойственна пористая структура с размером пор

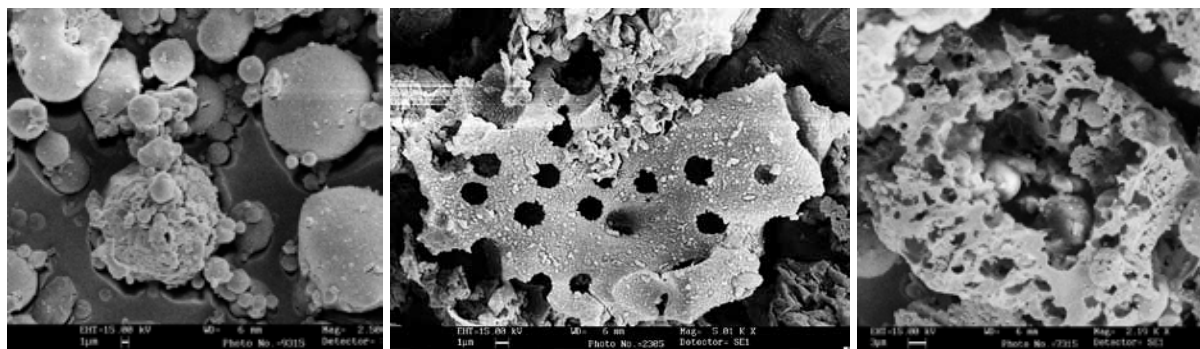


Рис. 2. Микрофотографии частиц золоотходов: слева – Апатитской ТЭЦ (АТ); в центре – пос. Ёнского (ЁН); справа – г. Новосибирска (НБ).

< 1-3 мкм, что подтверждают физико-химические и оптические методы анализа. Данная структура золоотходов объясняет их низкую насыпную плотность и высокую удельную поверхность.

Углубленное исследование пористости золоотходов проводилось на газоадсорбционном анализаторе, позволяющем определять удельную площадь их поверхности, глубину, диаметр и объём пор, а также распределить их по размерам. Анализ показателей представлен на рис. 3 в виде гистограмм.

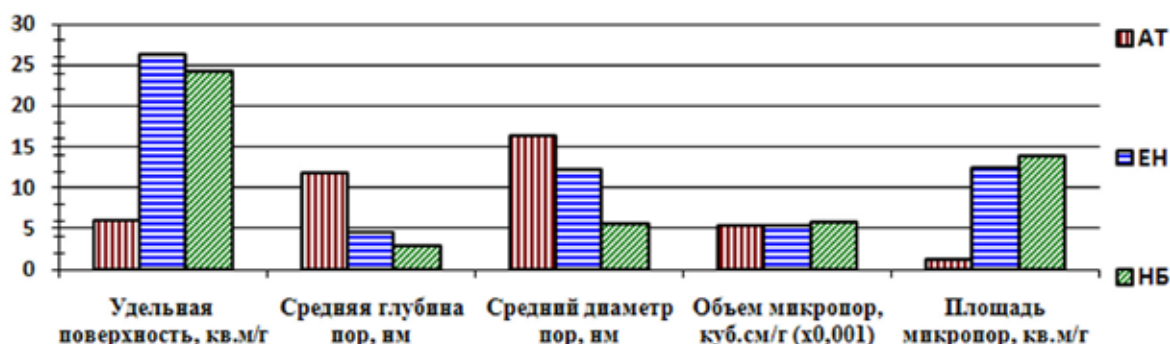


Рис. 3. Гистограммы характеристик пористости на газоанализаторе TtiStar 3020.

Исследования установили, что наибольшую удельную поверхность имеют золоотходы от сжигания ВУТ. Обычные поры в них значительно меньшего размера по глубине и диаметру, чем поры АТ. Объём микропор всех золоотходов примерно одинаков, но в золоотходах ВУТ они имеют значительно более развитую структуру и площадь поверхности.

С помощью лазерного дифракционного анализатора изучено распределение частиц золоотходов по размерам. Дифференциальные кривые показывают, что максимальный размер частиц золоотходов от сжигания ВУТ не превышает 90 мкм. По интегральным кривым видно, что размер 80 % частиц ЕН – меньше 45 мкм, а 75 % частиц НБ – меньше 70 мкм. АТ находятся в очень узком гранулометрическом диапазоне, размер их частиц составляет 200-300 мкм.

Основные свойства технологических проб золоотходов определялись с учётом требований ГОСТ 25818-91 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия» и представлены в табл. 3.

Таблица 3. Основные качественные показатели золоотходов.

Наименование показателя	Фактическое значение			Требования ГОСТ 25818-91
	АТ	ЕН	НБ	
Содержание СаО, %	2.94	2.51	3.22	не более 10
Содержание MgO, %	2.71	1.02	2.33	не более 5
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO ₃ , %	1.00	6.77	1.72	не более 5
Содержание щелочных оксидов в пересчете на Na ₂ O, %	2.33	2.02	2.19	не более 3
Потеря массы при прокаливании (п.п.п.), %	3.52	8.45	3.29	не более 15
Удельная поверхность на ПСХ-8А, м ² /кг	260	1040	500	не менее 150
Остаток на сите № 008, %	18.6	13.0	12.0	не более 30
Насыпная плотность, кг/м ³	930	220	530	-
Истинная плотность, г/см ³	2.33	2.62	2.30	-
Влажность, %	0.45	0.20	0.12	не более 1

Результаты испытаний показали, что золоотходы всех проб соответствуют требованиям ГОСТ 25818-91. Несколько повышенное содержание сернистых и сернокислых соединений в ЕН допускается ГОСТом при соответствующем обосновании. Исследованные золоотходы могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения в качестве компонента для бетонных конструкций и изделий из тяжёлого и лёгкого бетонов и строительных растворов. Технология сжигания водоугольного топлива требует доработки для более полного сгорания угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко С.В., Мальцев Л.И., Кравченко И.В. и др. Опыт реализации технологии подготовки и сжигания водоугольного топлива в малой теплоэнергетике // Исследования и разработки Сибирского отделения РАН в области энергоэффективных технологий. Интеграционные проекты. Вып. 20. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 279-288.
2. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И. и др. Производство и использование водоугольного топлива. М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. 176 с.
3. Справочник-определитель рудных минералов в отражённом свете / Т.Н. Чвилёва, М.С. Безсмертная, Э.М. Спиридонов и др. М.: Недра, 1988. 504 с.
4. Трубецкой К.Н., Зайденварг В.Е., Кондратьев А.С. и др. Водоугольное топливо – результаты разработки и перспективы применения в России // Теплоэнергетика. 2008. № 5. С. 49-52.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ФТОРОФOSФАТОЦИРКОНАТОВ (ГАФНАТОВ) СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Годнева М.М., Беляевский А.Т., Рыськина М.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, motov@chemistry.kolasc.net.ru

MORPHOLOGY OF FLUOROPHOSPHATEZIRCONATE (GAFNATE) CRYSTALS WITH ALKALINE METALS

Godneva M.M., Beliaevsky A.T., Rys'kina M.P.

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, motov@chemistry.kolasc.net.ru

Using the electronic microprobe analysis, crystalline forms of fluorophosphate compounds in $\text{MeO}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--HF--MF--H}_2\text{O}$ systems, where Me – Zr, Hf; M- Na, K, Rb, Cs have been studied at room temperature. The fluorophosphatozirconate (hafnate) crystals $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{HF}$, $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{HF}$, $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been shown to be laminated. They are divided into groups with tetragonal and hexagonal tables, depending on the composition in the anion part.

В последние годы ведётся поиск новых сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных, люминесцентных и других материалов, которые можно использовать в квантовой электронике, волоконной оптике, а также в качестве сорбентов, катализаторов и спецкерамики. К таким соединениям относятся фосфатометаллаты (ФФМ) и фторидфосфаты (ФФ). Структурным особенностям и физическим свойствам уделяется большое внимание. Предполагается, что сложные по аниону фосфаты будут обладать улучшенными свойствами (сорбционной способностью, люминесценцией и др.) по сравнению с моноанионными фазами.

Авторами проведён синтез при комнатной температуре в системах $\text{MeO}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--HF--MF--H}_2\text{O}$, где Me – Zr, Hf; M- Na, K, Rb, Cs прямым осаждением из растворов. Кристаллооптические определения выполняли с иммерсионными жидкостями, используя микроскоп Leica DM 2500 P. Элементный анализ проводили химическими методами на ионы F^- и NO_3^- . Воду определяли методом ТГ или по убыли массы после выдерживания образцов при 250 °С. Содержание остальных компонентов (Rb^+ , Hf(IV) , PO_4^{3-}) устанавливали рентгеноспектральным методом фундаментальных параметров на спектрометре Spectroscan МАКС-GV. Морфологические характеристики, отражающие трансформацию микроформ соединений в зависимости от их состава, исследовали с помощью растрового электронного микроскопа SEM LEO-420. ИК-спектры в области 400-3800 см^{-1} записывали с помощью ИК Фурье спектрометра Nicolet 6700. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. Синтезированы следующие ФФМ и ФФ: $\text{Na}_4\text{H}_4\text{ZrF}_{10}(\text{PO}_4)_{0.66} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^1$, $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{HF}$, $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{HF}$, $\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$ (Me-Zr, Hf), $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. ФФ $\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$ образуют крупные кристаллы кубической сингонии. Остальные из перечисленных мелкодисперсны.

¹ Состав подлежит уточнению – прим. авт.

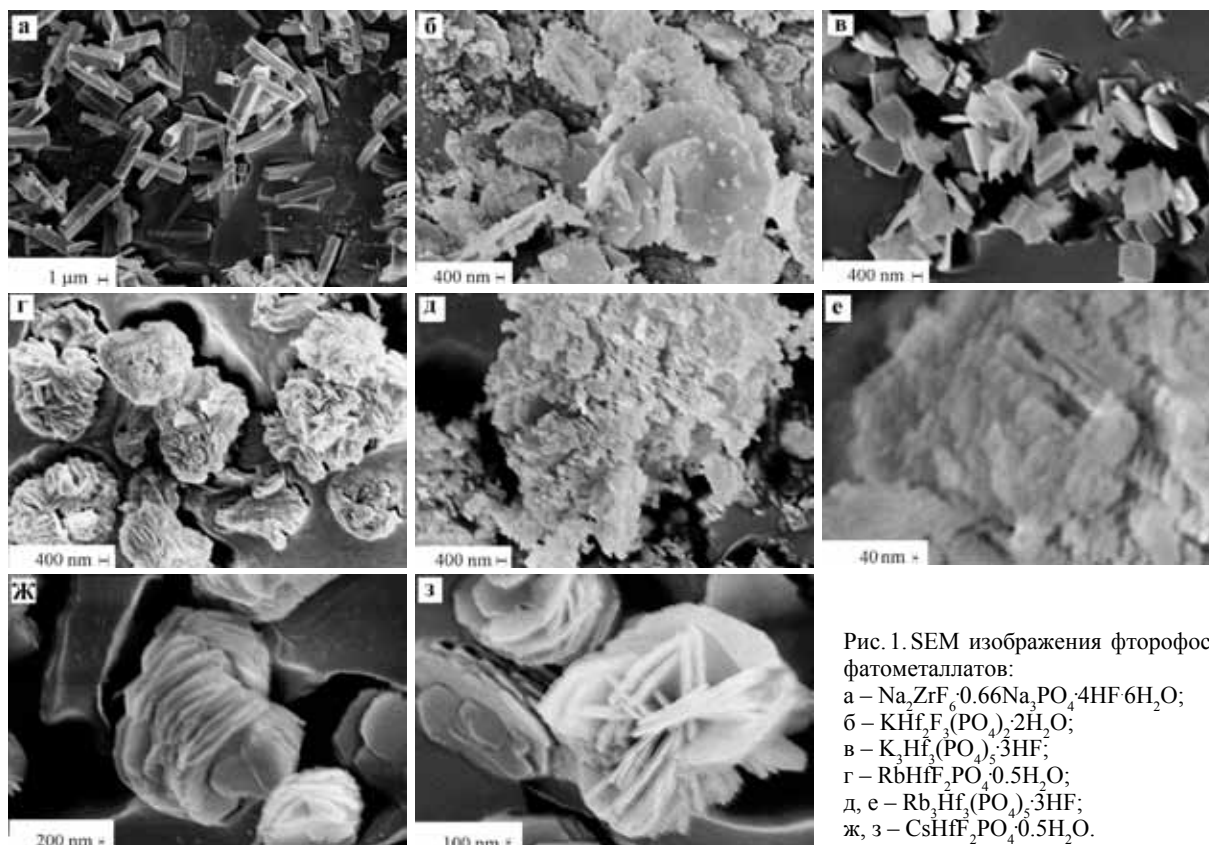


Рис. 1. SEM изображения фторофосфатометаллатов:

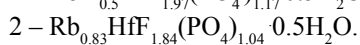
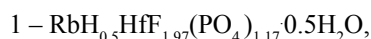
а – $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 \cdot 0.66\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 б – $\text{KHfF}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 в – $\text{K}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$;
 г – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 д, е – $\text{Rb}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$;
 ж, з – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

ФФМ с натрием $\text{Na}_4\text{H}_4\text{ZrF}_{10}(\text{PO}_4)_{0.66} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделенная в кислой области из концентрированного раствора по цирконию, образует кристаллы короткопризматического габитуса, однородные по размерам $3\text{--}9 \times 1\text{--}3$ мкм (рис. 1а). Встречаются агрегаты и крестообразные двойники. Показатели преломления $N'_g = 1.548$ и $N'_p = 1.495$. В области $900\text{--}1200$ cm^{-1} ИК-спектра сильная узкая полоса поглощения в интервале $900\text{--}1100$ cm^{-1} имеет вид, сходный с полосой для трёхзамещённого фосфата лития [3], но она расщеплена, т.е. симметрия тетраэдрической PO_4 -группы понижена. PO_4 -группа не координирована к цирконию (рис. 2). Авторы полагают, что эта фаза является кристаллосольватом двойной соли $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 \cdot 0.66\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы фазы $\text{KHfF}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – без определённого облика со средним показателем преломления, равным 1.540 ± 0.005 . Однако при значительном увеличении видны тонкие пластинки, образующие розетки (рис. 1б).

ФФМ $\text{K}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$ без определённого облика, слабо анизотропно отдельными «участками». Средний показатель преломления 1.575 ± 0.005 . На рис. 1в видно, что пластинчатые образования слоистой текстуры тетрагональны.

Фаза $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ существует в двух формах. Для формы 1 под оптическим микроскопом они видны как мельчайшие зёрна ($2.5\text{--}3.8$ мкм) с показателями преломления $N'_g = 1.545$ и $N'_p = 1.515$. Зёрна состоят из скоплений пластинчатого габитуса кристаллов в форме розеток примерно одинакового размера (рис. 1г). Формы несколько отличаются по составу:



Соединения циркония и гафния с рубидием изоструктурны $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2].

Фаза $\text{Rb}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$ образует кристаллы чешуйчатой формы размером $\sim 80\text{--}240$ нм с волнистым погасанием и $N_{cp} = 1.562$ (рис. 1д, е). Она является

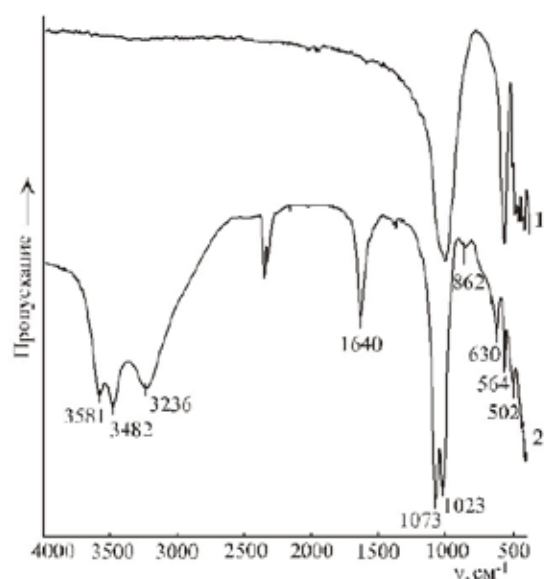


Рис. 2. ИК-спектры:

1 – Li_3PO_4 , 2 – $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 \cdot 0.66\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

представителем кислых фторофосфатометаллатов. Фосфатометаллаты лития, следуя рентгеноструктурному анализу, записывают как $M^I_2Me^{III}[H(PO_4)_2]$ [4]. По аналогии с ними кристаллохимическая формула фазы также может быть представлена как $Rb_3Hf_3F_3[H_3(PO_4)_5]$. ИК-спектр фазы свидетельствует о присутствии трёхзамещённых фосфатных групп, координированных к гафнию. В этом случае фаза должна рассматриваться как кристаллосольват $Rb_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$.

ФФГЦ $CsHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ – аналог по составу и морфологии кристаллов рубидиевому соединению формы 1 (рис. 1 ж, з). Особенность шестигранных блочных кристаллов – их слоистая микротекстура.

ФФГЦ $CsHf_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$ и $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ образуют кристаллы, пластинчатые тетрагональные и чешуйчатой формы соответственно. Первые сходны с кристаллами $K_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$ (рис. 1 в), вторые – $Rb_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$ (рис. 1 е).

Вследствие того, что аналогичные соединения циркония и гафния изоструктурны, можно ожидать для них одинакового вида кристаллов. Рассматриваемые слоистые ФФМ подразделяются на группы с табличками тетрагонального и гексагонального вида, в зависимости от состава фторофосфатной части, но не характера щелочных катионов, которые находятся во внешней сфере комплексов (табл. 1). Средняя высота слоя гексагональных табличек выше, чем тетрагональных, т.к. они крупнее. Гексагональные таблички ФФМ $KNHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $RbHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $CsHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ собираются в розетки. Наибольшая строгость ориентации слоёв наблюдается у ФФМ $K_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$, $Rb_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$ и $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$. Соединения со слоистой структурой могут быть использованы для получения спецкерамики, для которой характерна слоистость [1].

Таблица 1. Характеристика слоистых кристаллов.

Соединение	Средняя высота слоя, нм	Средняя ширина слоя, нм	Форма кристаллов
$KNHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	225	4549	Гексагональная
$RbHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	200	Не определена	Не определена
$CsHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	209	4540	Гексагональная
$K_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$	< 100	615	Тетрагональная
$Rb_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$	79	460	Тетрагональная
$CsHf_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$	150	1290	Тетрагональная
$CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	93	458	Тетрагональная

Решение структуры многих ФФМ затруднено из-за малых размеров кристаллов. Микрографические исследования дают представление о формах образований. По пластинчато-слоистому характеру кристаллов $KNHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$, $RbHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $Rb_3Hf_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$, $CsHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$, $CsHf_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$ можно предполагать, что и структура таких соединений слоистая, как это присуще слюдам. Для минералов $Na_2ZrF_6 \cdot 0.66Na_3PO_4 \cdot 4HF \cdot 6H_2O$ и $MeF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$ слоистость не отмечена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А. и др. Наноструктура оптической фторидной керамики // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 5-12.
2. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. и др. Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF-H_2O$. Разрез $PO_4^{3-}/Zr=1.5$ // Журнал неорганической химии. 2012. В печати.
3. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д. и др. //Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.
4. Филаретов А.А., Русаков Д.А., Симонов С.В. и др. Гидротермальный синтез и кристаллическая структура Li_2Sc -ортофосфата $Li_2Sc[H(PO_4)_2]$ // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1829-1841.

ЛЮМИНISCЕНЦИЯ ФТОРО-, ФТОРОСУЛЬФАТО- И ФТОРОСУЛЬФАТОЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Годнева М.М.¹, Борозновская Н.Н.²

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, motov@chemy.kolasc.net.ru

² Томский государственный университет, Томск, bnn@asd.iao.ru

LUMINESCENCE OF FLUORO-, FLUROSULPHATO- AND FLUROSULPHATOZIRCONATES OF ALKALINE METALS

Godneva M.M.¹, Boroznovskaya N.N.²

¹ Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, motov@chemy.kolasc.net.ru

² Tomsk State University, Tomsk, bnn@asd.iao.ru

Fluoro- and fluorosulphatozirconates in systems $Me(SO_4)_2-H_2SO_4-HF-MF-H_2O$ and fluorophosphato-metallates in systems $MeO(NO_3)_2-H_3PO_4-HF-MF-H_2O$, where $Me=Ti, Zr, Hf$; $M=Na, K, NH_4, Rb, Cs$, have been synthesized by direct precipitating from solutions. The roentgen luminescence of these artificial minerals has been determined. The highest radiation intensity has been achieved for doped K_2ZrF_6 ; among the fluorosulphatozirconate minerals – $Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2ZrF_4SO_4$, $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$. The highest radiation, like that of some luminophors, has been performed by rubidium and cesium fluorosulphatozirconates to follow: $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 2H_2O$, $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CsZr_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 1.5H_2O$, $Cs_3Zr_3O_{1.5}F_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Rb_3Zr_3(PO_4)_3 \cdot 3HF$. Shifting of the RL radiation to the long-wave region for fluorosulphato- and fluorophosphatozirconates, in comparison with the fluoride radiation, may serve well with creating luminophors on their basis.

Люминофоры, преобразующие рентгеновское излучение в ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное, находят широкое практическое применение, в т. ч. в медицине. Актуально выявление новых люминофоров – преобразователей рентгеновского излучения. Они используются для усиливающих люминесцентных экранов, создания дозиметров [8], блоков оптически прозрачной керамики, в качестве пластинок для электронных микроскопов, а также в компьютерной томографии и мультidetекторных системах. В настоящее время для визуализации рентгеновского изображения применяются или являются перспективными галогенидные, сульфатные и фосфатные кристаллофосфоры. Так, для изготовления усиливающих экранов используют $BaSO_4$, но его активируют добавками редкоземельных элементов или свинца. Люминесценция $BaSO_4$ лежит преимущественно в ультрафиолетовой области [10]. Предложен также $CaSO_4$. Щелочно-галогидные люминофоры сочетают высокий выход и благоприятный для многих практических целей спектральный состав, что делает их перспективными для использования в рентгенологии. Отмечено положительное влияние содопирования $YAlO_3:Ce$ кристаллов Zr^{4+} на люминесцентные свойства [9]. Соединения $A_{II}B_{VI}$ перспективны для создания эффективных инжекционных излучателей в синезелёной, фиолетовой и УФ областях спектра и фотоприёмников. Особый интерес представляют специально нелегированные материалы, в которых роль акцепторов играют врождённые дефекты в анионной и катионной подрешетках, т.к., по-видимому, именно они являются компонентами наиболее эффективных центров излучательной рекомбинации [5].

В настоящее время известны рентгеновские люминофоры на основе ZnS , CdS , легированные Au , Ag и Pb , используемые как непосредственные экраны в рентгеноспектроскопии и флюорографии и усиливающие экраны для согласования спектральной чувствительности фотоматериалов или телевизионных трубок с источником рентгеновского излучения. Экраны из этих материалов должны иметь минимальный коэффициент отражения. ZnS в этом смысле является примером неудачного люминофора, поскольку в видимом диапазоне имеет 70-80 % отражения. Требования к люминофорам разнообразны и постоянно растут, поэтому расширяется их ассортимент, необходимый для различных целей и методов диагностики. Один из наиболее эффективных рентгенолюминофоров, используемых в усиливающих рентгеновских экранах, – $BaFCl$, активированный европием [6]. Имеется две сильные полосы с пиком 303 и 322 нм и слабая и широкая полоса с макс. 420 нм. Получены спектры диффузионного отражения. Механизм переноса энергии при рентгеновском возбуждении ещё не ясен.

Яркость люминофорного слоя зависит от гранулометрического состава. Она увеличивается с ростом размера частиц. Люминофоры должны иметь хороший нетоксичный спектр отражения с термической и химической стойкостью. Коэффициент отражения зависит от дисперсности пигмента. Чем она выше,

тем ниже коэффициент отражения. Для достижения определённой окраски мелкого пигмента требуется меньше, яркость такого люминофора выше. При выборе способа получения люминофора учитывают его способность к нанесению, т. е. образованию агрегативно устойчивых суспензий и равномерных покрытий. При этом предпочтение отдаётся прокаленным люминофорам. Авторы полагают, что соединения, содержащие 2-3 люминогенные группы, должны давать более сильное излучение, чем соединения с меньшим числом таких групп.

При комнатной температуре синтезировали фторо- и фторосульфатоцирконаты в системах $\text{Me}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--MF--H}_2\text{O}$, фторофосфатометаллаты в системах $\text{MeO}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--HF--MF--H}_2\text{O}$, где Me – Ti, Zr; Hf; M- Na, K, NH_4 , Rb, Cs прямым осаждением из растворов. При синтезе авторы использовали доступные реагенты: сульфаты элементов подгруппы титана и фториды щелочных элементов, серную и фосфорную кислоты. Общее количество реактивов в производстве люминофоров составляет ~ 100 наименований, причём часть из них остро дефицитна. Впервые получены многие фазы, содержащие разноимённые анионы. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) записывали с помощью лабораторной установки, собранной на базе спектрометра с двойным призмённым монохроматором ДМР-4. РЛ возбуждали рентгеновскими квантами, излучаемыми трубкой постоянного тока БСВ-2 от аппарата УРС-55 с молибденовым антикатодом при напряжении 25 кВ и токе 10 мА. Интенсивность и спектральный состав излучения образцов регистрировали в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах. Спектральная область 200-700 нм охвачена благодаря применению ФЭУ-79 и ФЭУ-39. Сканирование по спектру, отметку делений шкалы длин волн производили автоматически. Эталонем служил спектр РЛ стандартного люминофора ZnS. Выход люминесценции приведён в относительных единицах, приблизительно соответствующих 1 нит. Выявлено, что соединения, содержащие титан ($\text{K}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), аммоний ($(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $\alpha\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$) или натрий ($\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, $\beta\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$, $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{13}$) в оптическом диапазоне длин волн практически не люминесцируют.

Для фторидов NaF и CaF_2 характерна люминесценция F при $\lambda = 290$ нм [5]. Координация MF к ZrF_4 приводит к смещению максимума в спектре РЛ в сторону более длинных волн (320-430 нм). Замена лёгких катионов на тяжёлые оказывает такое же влияние (рис. 1). Имеются различия в свечении полиморфных модификаций [3]. Удаление воды при нагревании заметно увеличивает РЛ (табл. 1). Соединения гафния и циркония аналогичного состава излучают по интенсивности практически одинаково, причём полоса излучения для гафния смещена в сторону более коротких волн.

Таблица 1. Рентгенолюминесцентные характеристики фторометаллатов.

Минерал	Основная полоса излучения в спектре РЛ, λ , нм	Интенсивность излучения (усл. ед.)	
		20 °C	> 100 °C
$\gamma\text{-KZrF}_5$	330	0.275	-
$\delta\text{-KZrF}_5$	360	0.065	-
K_2ZrF_6	320	0.510	0.200 (280)*
Rb_2ZrF_6	350	0.600	0.850 (240)
Cs_2ZrF_6	350	0.460	0.375 (280)
$\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	430	0.030	0.270(380)
$\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	420	0.007	0.280 (280)
$\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$	330	0.650	1.100 (280)
K_2HfF_6	310	0.330	0.380(300)

* В скобках дана температура нагревания.

Представляло интерес легирование минералов добавками таких элементов, которые могли бы изоморфно войти в структуру этих соединений на место катиона и создать дополнительный активаторный центр люминесценции. В качестве легирующих (или допирующих) добавок вводили ионы Ce(III) и Ag(I), известные своими люминоформными свойствами в УФ-диапазоне. В частности, легирование K_2ZrF_6 проходило следующим образом: в раствор дисульфата циркония при комнатной температуре, перемешивая, вводили $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или AgNO_3 . Затем добавляли KHF_2 . Полученную смесь выдерживали в течение 7-10 суток. Осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом с водой (1:1), спиртом и высушивали на воздухе. Содержание допирующей добавки в образцах составляло 0.1-0.5 ppm Ag(I) или 10-200 ppm Ce(III) по отношению к Zr(IV) [2].

Наиболее результативным оказалось допирование для соединения K_2ZrF_6 . Это объясняется более благоприятным вхождением Ce и Ag на место K, нежели на место Rb и Cs. При вхождении ионов Ag

в структуру K_2ZrF_6 на месте калия образуется дополнительный активаторный центр излучения Ag^+ , что приводит к наложению спектров излучения Ag^+ и F^+ и появлению довольно широкой и интенсивной полосы излучения с максимумом 291-292 нм. Она незначительно смещена в коротковолновую область по сравнению с чистым K_2ZrF_6 , для которого наблюдается максимум при 320 нм. Большое разнообразие спектрального состава излучения наблюдается в K_2ZrF_6 при рентгеновском возбуждении после допирования соединения добавками с различным содержанием Се (рис. 2). Сложность спектра обусловлена наличием нескольких полос излучения. За люминесценцию в данном случае ответственны как собственные дефекты анионной составляющей с максимальным излучением на 276-281 нм, так и примесные ионы Ce^{3+} с характерной для этого центра двойной полосой излучения в спектральном диапазоне длин волн 308-325 нм. Из рисунка видно, что РЛ собственных дефектов закономерно падает с увеличением концентрации $Ce(III)$. Интенсивность излучения цериевых полос также активно убывает с увеличением концентрации $Ce(III)$. Особенно это заметно после введения 50 ppm $Ce(III)$ и выше.

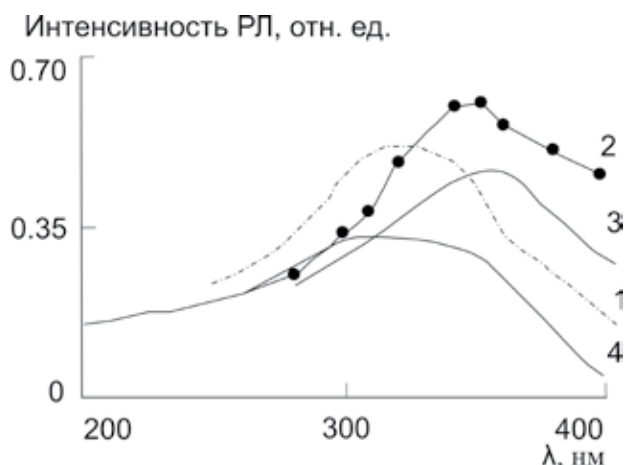


Рис. 1. Ультрафиолетовая часть спектра РЛ фторометаллатов:
1 – K_2ZrF_6 , 2 – Rb_2ZrF_6 , 3 – Cs_2ZrF_6 , 4 – K_2HfF_6 .

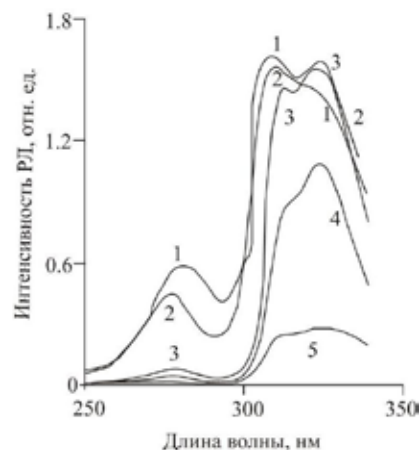


Рис. 2. Спектры РЛ K_2ZrF_6 с $Ce(III)$.
Добавка Ce^{+3} , ppm: 1 – 1, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 150, 5 – 200.

По-видимому, при концентрации Се в данном соединении более 10 ppm при рентгеновском возбуждении начинает активно действовать концентрационное тушение. Введение самых незначительных концентраций легирующих добавок (1 ppm) приводит к образованию дополнительного активаторного центра, что при таких незначительных концентрациях не препятствует проявлению собственной УФ-люминесценции, увеличивая общий спектральный диапазон высвечивания и суммарную интенсивность РЛ. Всё вышеизложенное позволяет полагать, что фтороцирконат K_2ZrF_6 , допированный добавками Ag и Ce в количествах, не приводящих к концентрационному тушению и гашению собственной люминесценции, может быть использован для преобразования рентгеновского изображения в ультрафиолетовое (табл. 2). После легирования интенсивность излучения может быть повышена в 3-4 раза.

Таблица 2. Допирование K_2ZrF_6 .

Содержание добавки, ppm	Ag(I)		Pb(II)		Ce(III)	
	λ , нм	I, усл.ед	λ , нм	I, усл. ед	λ , нм	I, усл. ед
0.00	320	0.510	320	0.510	320	0.510
0.2	291-292	1.350	-	-	-	-
0.5-0.6	291-292	1.560	290-305	2.000	-	-
1.0-3.7	-	-	290-305	1.880	276-281 308-325	0.600 1.620
10-13	-	-	290-305	2.000	-	-

Большинство фторосульфатоцирконатных минералов имеет широкополосные спектры РЛ, охватывающие ультрафиолетовую и видимую области с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 390–440 нм (табл. 3). У образцов, прошедших термообработку, максимальная интенсивность излучения,

как правило, смещается в коротковолновый диапазон. Спектральный состав их излучения содержит много компонент и представляет собой результат наложения нескольких полос излучения от различных центров РЛ, о чём свидетельствует наличие ступеней и перегибов в спектрах (рис. 1). Практически в спектрах РЛ можно выделить следующие полосы излучения (λ , нм): 300-340, 340-380, 390-410, 400-540, 420-510.

Замещение фтора на SO_4 -группу приводит к появлению максимального излучения в более длинноволновой области спектра (рис. 3). Например, максимумы полос РЛ Rb_2ZrF_6 и $\text{Rb}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$ наблюдаются при 350 и 385 нм, а Cs_2ZrF_6 , $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$ и $\text{Cs}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2$ – при 350, 385 и 420 нм соответственно [1]. Полуширина полос с максимальным излучением увеличивается, а их интенсивность, как правило, снижается. С ростом ионного радиуса катиона при одном и том же анионе наблюдается смещение максимума длины волны излучения в коротковолновую область. Интенсивность излучения также зависит от радиуса катиона, при этом она увеличивается по рядам: для $\text{M}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$ – $\text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, для изоструктурных $\text{M}[\text{Zr}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]\text{M}_2\text{SO}_4$ – $\text{K} < \text{Rb}$ – в сторону более тяжёлых катионов. Этот факт обусловлен большим ионным радиусом катиона, влияющим на прочность связей Zr-F . С их ослаблением нарастает вероятность удаления фтора из решётки и образования возбуждённых состояний. Подобная закономерность слабее проявляется для соединений типа $\text{M}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащих различное количество воды, которая снижает влияние излучения на интенсивность. Фаза $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет спектр, сходный с фторидами, т. к. это двойная соль, в которой SO_4 -группа не входит в координационный полиэдр циркония [4, 7]. Повышенные значения РЛ для неё (табл. 3) могут быть связаны не только с влиянием катиона, но и с наличием субфазовых границ, концентрирующих точечные дефекты.

Соли основного характера излучают в той же области, что и средние соли, причём заметного увеличения интенсивности их свечения после обезвоживания не наблюдается. В спектрах РЛ после быстрого нагрева полоса с максимальным излучением обычно наблюдается в коротковолновой области, что характерно для F^* -центров. При этом у безводных фторосульфатоцирконатных минералов квантовый выход возрастает (рис. 3), а у водных, дегидратированных в процессе термической обработки, имеет место как усиление РЛ, так и её ослабление. Можно предположить, что в РЛ участвуют собственные структурные дефекты, обусловленные существованием кислородных (O^*) и галоидных (F^*) возбуждённых состояний. Минералы, в которых вода координирована цирконием, при нагревании до 300°C разрушаются с дегидратацией. При этом могут образовываться не люминесцирующие или слабо люминесцирующие компоненты, приводящие к снижению РЛ, как показано на примере $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4] или, наоборот, люминесцирующие компоненты, способствующие росту РЛ, как, вероятно, происходит в случае $\text{Cs}_8\text{Zr}_4\text{F}_2(\text{SO}_4)_{11} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3. Рентгенолюминесцентные характеристики фторосульфатометаллатов.

Минералы	λ , нм	I, отн. ед.	$\Delta_{1/2}$, нм	λ , нм	I, отн. ед.	$\Delta_{1/2}$, нм	λ , нм	I, отн. ед.
	До термообработки			После термообработки				
				Быстрый нагрев			Медленный нагрев	
$\alpha\text{-K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	320–420 ^x	0.015	-	390*	0.066	-	390–420	0.045**
$\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$	350–550 ^x	0.002	-	320–500 ^x	0.003	-	-	-
$\text{Rb}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$	420–440	0.013	232	380–390	0.060	174	-	-
$\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$	380–390	0.220	182	380–390***	0.480	118	390–410	0.039
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$	410–440 ^x	0.003	-	370–390	0.020	-	-	-
$\text{K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	400–430 ^x	0.010	-	410–440	0.010	-	-	-
$\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	410–440 ^x	0.008	-	350–500 ^x	0.005	-	400–510	0.016
$\text{Cs}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	420	0.075	152	420	0.017	253	420–450	0.097
$\text{Cs}_8\text{Zr}_4\text{F}_2(\text{SO}_4)_{11} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	465	0.012	-	435	0.040	-	420–440	0.370
$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	410	0.045	207	340	0.055	222	390–430	0.044**
$\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	390	0.955	160	340	0.455	189	350–380	0.087
$\gamma\text{-K}_3\text{HfF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	345	0.045	-	330*	0.065	-	-	-
$\text{K}_2\text{HfF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	360–410 ^x	0.008	-	360–405 ^x	0.010	-	-	-

Примечание. Величины λ и I соответствуют максимальным значениям интенсивностей излучения, $\Delta_{1/2}$ – полуширина полос. ^x Широкая слабая по интенсивности полоса РЛ с неясно выраженным максимумом. * Нагрев до 140°C . ** Нагрев до 200°C . *** Нагрев до 240°C , что значительным излучением обладают фторосульфатоцирконатные соединения рубидия и цезия: $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_8\text{Zr}_4\text{F}_2(\text{SO}_4)_{11} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$.

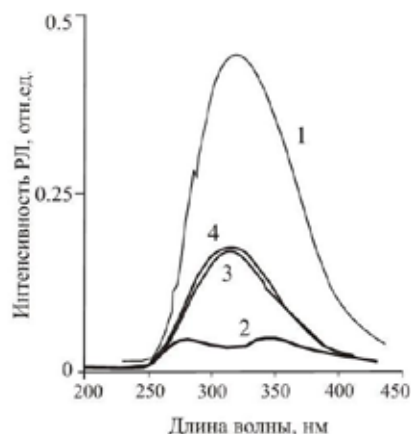
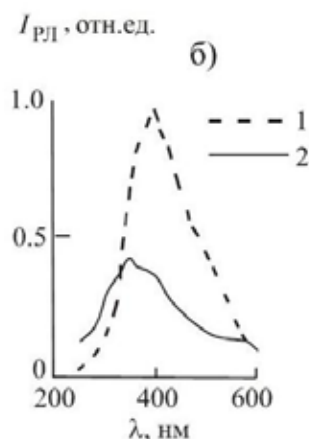
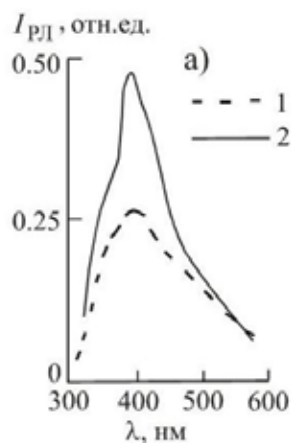


Рис. 3. Спектры РЛ исходных фторосульфатоцирконатных соединений (1) и после их быстрого нагрева (2): а – $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$; б – $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4. 1 – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, 2 – $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, 3 – $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Без термообработки наиболее интенсивная РЛ среди фторосульфатоцирконатных соединений присуща $\text{Cs}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$, $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после медленного нагрева – $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_8\text{Zr}_4\text{F}_2(\text{SO}_4)_n \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, после быстрого нагрева – $\text{Cs}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$ и $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Системы $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MF} - \text{H}_2\text{O}$ изучены впервые, выделены новые фазы (табл. 4). Фторофосфатоцирконаты дают широкополосные спектры с максимальным излучением в УФ-диапазоне 300-370 нм (рис. 4). Их спектры излучения содержат по одному максимуму, т.к. это комплексные соединения, кроме спектра тройной соли с двумя максимумами. Наибольшей интенсивностью излучения обладает фаза $\text{Rb}_3\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$. Другие содержащие воду светятся менее интенсивно. Тройная соль $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, кристаллы которой высоко симметричны [4], имеет низкую интенсивность излучения. Интенсивность излучения ФПЦ, вероятно, может быть повышена за счёт укрупнения частиц, допирования и удаления воды нагреванием.

Таблица 4. Рентгенолюминесцентные характеристики фторофосфатоцирконатов.

Минерал	Температура нагрева, °C	Диапазон максимального излучения, λ, нм	Интенсивность РЛ, усл. ед.
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$		292 330-335	0.084 0.101
$\text{K}_3\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$	20	340-350	0.120
$\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	20	310-320	0.170
$\text{Rb}_3\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$	20	318-320	0.450
$\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	310-320	0.175
$\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$	20	270-286 337-350	0.008 0.009
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	330-340	0.035
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	400	330-340	0.080
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	510	335-340	0.350
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	200	300-303	0.400
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	400	303-307	0.530
$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	300-308	0.043
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	20	320-325 345	0.028 0.023
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	200	308-314	0.117
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	450	303-309	0.218
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	970	315-336	0.430
$\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	630	312-320	0.443
$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200	363-370	0.036

Из числа изученных минералов наибольшая интенсивность излучения достигнута для допированного K_2ZrF_6 , среди фторосульфатоцирконатных соединений – $Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2ZrF_4SO_4$, $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$. Значительным излучением, сопоставимым с излучением некоторых люминофоров, обладают ФФЦ с рубидием и цезием: $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 2H_2O$, $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CsZr_2(PO_4)_3 \cdot 2HF \cdot 1.5H_2O$, $Cs_3Zr_3O_{1.5}F_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Rb_3Zr_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$. Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для ряда ФФЦ по сравнению с излучением фторидов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе. Преимуществом ФФЦ по сравнению с фторидами и фторосульфатами являются их большая термостойкость и устойчивость к растворению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борозновская Н.Н., Годнева М.М., Мотов Д.Л. и др. Синтез и люминесцентные свойства сульфатофтороцирконатных (гафнатных) соединений щелочных металлов и аммония // Неорган. матер. 2007. Т. 43. № 4. С. 490-494.
2. Борозновская Н.Н., Годнева М.М. Рентгенолюминесцентные свойства фтористых соединений циркония, допированных Ag(I) или Ce(III) // Тр. VI Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, 18-19 мая 2009 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2009.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н. и др. Синтез фтористых соединений циркония (гафния) и их рентгенолюминесцентные свойства // Журнал неорг. химии. 2007. Т. 52. № 5. С. 1-6.
4. Годнева М.М., Кузнецов В.Я., Мотов Д.Л. и др. Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$. Разрез $PO_4^{3-}/Zr = 0.5$ // Журнал неорг. химии. 2009. Т. 54. № 12. С. 2086-2090.
5. Горобец Б.С., Рогожин А.А. Люминесцентные спектры минералов. Справочник. М.: Изд-во ВИМС, 2001. 300 с.
6. Гунн Маньлин, Чжао Вэй, Фу Гопин // Физика, химия и технология люминофоров. Вып. 38. Ставрополь: Изд-во ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1990. С. 98-105.
7. Кузнецов В.Я., Гусев А.И., Чукланова Е.Б. и др. Кристаллическая структура $(NH_4)_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$ и его калиевого аналога // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 3. С. 600-602.
8. Ignatovych M., Kelemen A., Otvás N. et al. // Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics. 2000. V. 3. N. 2. P. 240-243.
9. Nikl M., Mares J., Chval J. et al. // Nuclear instruments and methods in physics research. 2002. A486. P. 250-253.
10. Schulman J.H., Kirk R.D. Luminescence of sulfur centre in alkali halides and other inorganic solids // Solid State Comm. 1964. V. 2. P. 105-108.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БАДДЕЛЕЙТА И КАЛЬЦИТА ПРИ СПЕКАНИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В., Беляевский А.Т.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru

MODELING OF BADDELEYITE AND CALCITE RELATION WHILE SINTERING USING THE PRELIMINARY MECHANIC ACTIVATION

Kalinkin A.M., Baliakin K.V., Kalinkina E.V., Beliaevsky A.T.
Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru

A possible way of the baddeleyite processing is its sintering with calcium carbonate at 1200 °C producing acid-soluble calcium zirconate. The interrelation of synthetic baddeleyite and calcite, while sintering using the preliminary mechanic activation has been studied. Structural and chemical changes of the minerals mechanically activated and heated have been investigated with the X-ray phase analysis, surface area measurement, chemical and scanning electron microprobe analysis. It is shown that the 10-minute mechanic activation of baddeleyite with calcite in a laboratory centrifugal-planetary mill and further 5-hour annealing at 900 °C allows transforming baddeleyite to calcium zirconate. It gives 95 % of reaction yield.

Введение. На Кольском п-ове расположено уникальное по содержанию бадделейта и сопутствующих редких элементов Ковдорское месторождение. Это единственное промышленно освоенное в стране

месторождение данного типа циркониевого сырья. ОАО «Ковдорский ГОК» выпускает несколько сортов бадделеитового концентрата разной степени очистки с содержанием ZrO_2 от 98.5 до 99.5 %. Бадделеитовый концентрат применяется для производства электроплавленных бадделеито-корундовых (бакаровых) и спечённых огнеупоров, глазури, эмали, абразивов [5, 6]. Также это ценный источник высокочистого диоксида циркония, который используется для получения специальных керамик, стёкол, катализаторов и др. Один из возможных способов переработки бадделеита на высокочистый ZrO_2 – его спекание с карбонатом или оксидом кальция при температуре 1200 °С с получением растворимого в кислоте цирконата кальция [2, 4, 6]. В последнее время растёт популярность метода механической активации (МА) в целях интенсификации технологических твёрдофазных процессов [1]. Для снижения температуры синтеза цирконата кальция авторами изучено влияние предварительной МА на взаимодействие синтетического бадделеита и кальция при спекании.

Эксперимент. В качестве исходных образцов использовались синтетические бадделеит – ZrO_2 (моноклинный диоксид циркония) марки «ч» и кальцит – $CaCO_3$ марки «чда». Диоксид циркония предварительно был прокален при 600 °С в течение 4 час., а $CaCO_3$ высушен при 115 °С в течение 20 час.

МА эквимольных смесей ($ZrO_2 + CaCO_3$) продолжительностью до 10 мин. проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [1] при центробежном факторе 40 g в воздушной атмосфере. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение их массы к массе загрузки составляло 20:1. Для минимизации намола (тонкодисперсного железа за счёт самоистирания материала мельницы) применяли предварительную футеровку барабанов и шаров, а также периодически перемешивали загрузку по методике [3].

Удельная поверхность измерялась по низкотемпературной сорбции и последующей тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Дифрактограммы снимали при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение) с шагом 0.02 °. СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420.

Прокаливание механоактивированных смесей бадделеита и кальцита в течение 5 час. проводили в муфельной печи в корундовых тиглях при температурах 800, 850 и 900 °С. Образцы загружались в холодную печь, отсчёт времени начинался после установки температуры. Прокалив образцы, их охлаждали на воздухе, после чего убрали на хранение в эксикаторе над силикагелем.

Механоактивированные образцы разлагали 4 М HCl в течение 2-3 час. при температуре 65-70 °С при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, соотношение т:ж составляло 1:30. Это обеспечивало полный перевод в раствор циркония, присутствующего в образцах в виде цирконата кальция. Осадки на фильтрах промывали 3 М HCl, фильтраты анализировали на содержание циркония колориметрическим методом с арсеназо III.

Степень протекания реакции образования цирконата кальция из бадделеита определяли как отношение количества циркония, перешедшего в раствор к общему количеству циркония в образце до кислотного разложения.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость удельной поверхности смеси минералов от продолжительности МА в планетарной мельнице АГО-2. Для исходных бадделеита и кальцита

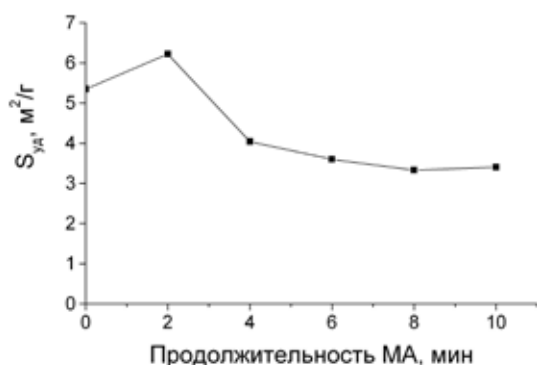


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности смеси бадделеита и кальцита от продолжительности МА в планетарной мельнице.

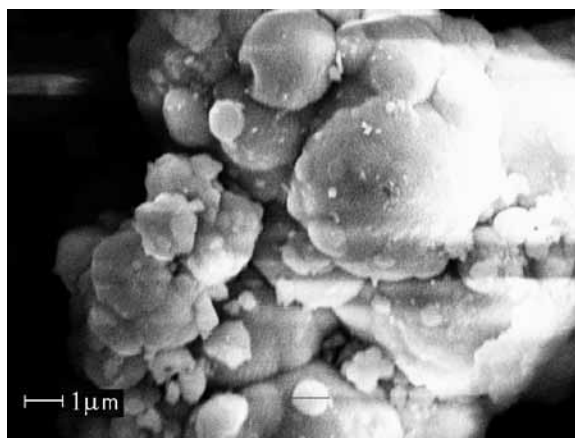


Рис. 2. СЭМ-изображение исходного синтетического бадделеита.

удельная поверхность составила 9.75 и 0.15 м²/г соответственно. В первые две минуты обработки в мельнице наблюдается рост удельной поверхности, затем её уменьшение вследствие агрегации частиц $S_{уд}$.

Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, иллюстрируют морфологические особенности исходных бадделеита (рис. 2) и кальцита (рис. 3) в сравнении с механоактивированной в течение 2 мин. смесью минералов (рис. 4). На рис. 4 чётко видно, что смесь минералов после МА представляет собой сильно агрегированный порошок.

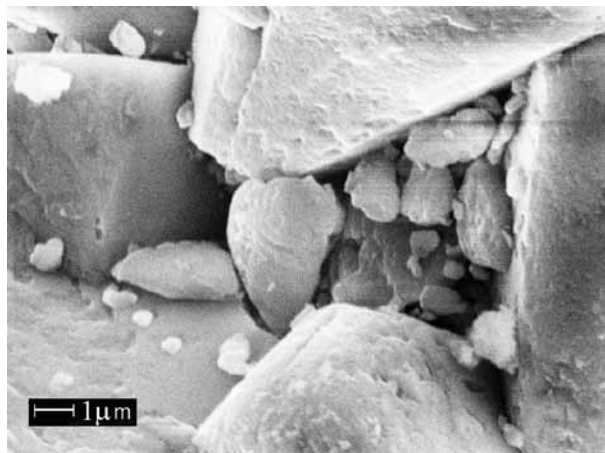


Рис. 3. СЭМ-изображение исходного синтетического кальцита.

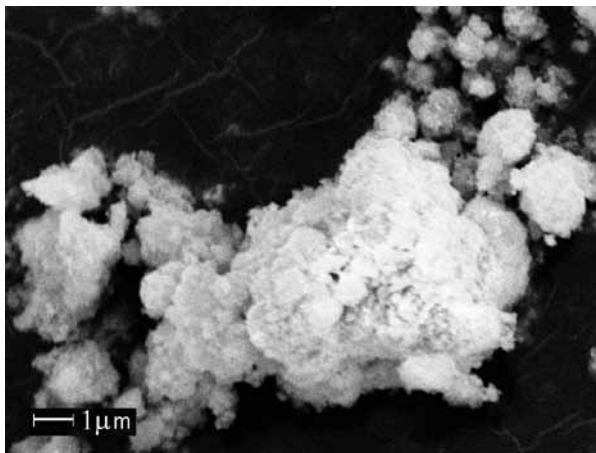


Рис. 4. СЭМ-изображение смеси бадделеита и кальцита после двухминутной МА в планетарной мельнице.

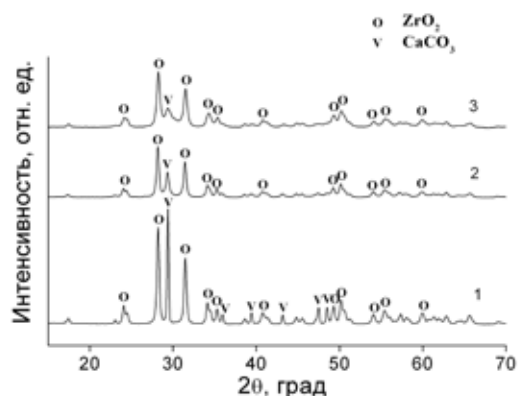


Рис. 5. Дифрактограммы исходной смеси бадделеита и кальцита (1) и смесей, механоактивированных в течение: 2 – 2 мин., 3 – 10 мин.

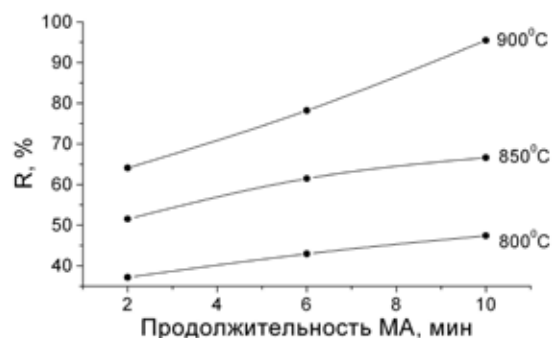


Рис. 6. Зависимость степени трансформации бадделеита в цирконат кальция при прокаливании смесей бадделеита и кальцита при 800, 850 и 900 °C в течение 5 час. в зависимости от продолжительности предварительной МА.

Данные РФА (рис. 5) свидетельствуют о том, что при МА смеси бадделеита и кальцита уменьшение интенсивности рефлексов бадделеита происходит преимущественно в первые 2 мин. активации, в дальнейшем подводимая механическая энергия расходуется на аморфизацию кальцита. Для количественной характеристики степени протекания синтеза цирконата кальция из минералов выполнены следующие эксперименты по кислотному разложению:

1) Обработка синтетического бадделеита 4 М соляной кислотой при 70 °C, т:ж=1:30. Степень разложения бадделеита при этом не превышала 0.03 %, что указывает на отсутствие взаимодействия диоксида циркония и HCl.

2) Механическую смесь бадделеита и кальцита, полученную обработкой в шаровой мельнице в течение 8 час., прокаливали при 900 °C в течение 3-5 час. Степень разложения при указанных выше условиях составляла 1.5-1.8 %. Увеличение температуры прокаливания до 1200 °C повышало степень разложения механической смеси только до 8 %.

3) Смесь бадделеита и кальцита подвергали механоактивации в течение 2-10 мин. в центробежно-планетарной мельнице АГО-2. После этого её вскрывали в аналогичных условиях, степень разложения составляла лишь 2.0-2.4 %. Образование цирконата кальция при механоактивации, по-видимому, происходило, но ниже предела обнаружения РФА.

4) Смесь бадделеита и кальцита подвергали механоактивации в течение 2, 6 и 10 мин. в мельнице АГО-2, после чего её прокаливали при 800, 850 и 900 °С в течение 1-5 час. Увеличение степени трансформации бадделеита в цирконат кальция при прокаливании смесей бадделеита и кальцита с ростом продолжительности предварительной МА показано на рис. 6. Из представленных данных видно, что совместная МА в центробежно-планетарной мельнице в течение 10 мин. смеси бадделеита и кальцита и последующее прокаливание при 900 °С в течение 5 час. позволяют перевести бадделеит в цирконат кальция с выходом 95 %. Рис. 7 иллюстрирует, как по данным РФА увеличение времени механообработки в сочетании с увеличением продолжительности прокаливания при 900 °С способствуют полноте протекания реакции образования целевого продукта – растворимого в кислоте цирконата кальция.

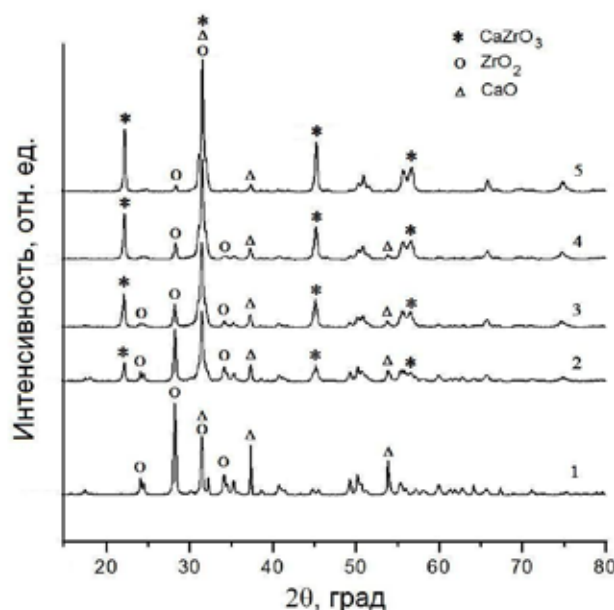


Рис. 7. Рентгенограммы обработанной в течение 8 часов в шаровой мельнице смеси бадделеита и кальцита, прокаленной при 900 °С в течение 3 часов (1), и прокаленных при 900 °С в течение 1 часа смесей бадделеита и кальцита с применением предварительной МА в АГО-2 в течение: 2 – 2 мин., 3 – 6 мин., 4 – 10 мин. 5 – смесь бадделеита и кальцита после 10 мин. МА в АГО-2, прокаленная 3 часа при 900 °С.

Закключение. Эксперименты с использованием синтетических бадделеита и кальцита показали, что предварительная МА существенно ускоряет взаимодействие этих минералов при нагревании с получением растворимого в кислоте цирконата кальция. Спекание при 900 °С в течение 5 час. смеси бадделеита и кальцита, обработанной 10 мин. в центробежно-планетарной мельнице, обеспечивает проведение реакции синтеза CaZrO_3 с выходом 95 %. Исследование физико-химических особенностей модельных процессов, протекающих с участием искусственных минералов, поможет глубже понять закономерности взаимодействия их природных аналогов с целью разработки и оптимизации технологических схем переработки бадделеитового концентрата на высокочистый диоксид циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
2. Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С. Получение высокочистого диоксида циркония из бадделеита // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 5. С. 723-726.
3. Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В. и др. Способ обработки диэлектрических материалов: А.с. СССР № 1375328 // БИ. 1988. № 7. С. 39.
4. Келер Э.К., Година Н.А. О реакциях взаимодействия в твёрдых фазах двуокиси циркония с окисями магния, кальция и бария // Огнеупоры. 1953. № 9. С. 416-426.
5. Кононов М.Е. Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1994. 180 с.
6. Металлургия циркония и гафния. Ред. Л.Г. Нехамкин. М.: Металлургия, 1979. 208 с.

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ТИТАНИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Калинкин А.М., Калинкина Е.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

LEACHING OF THE MECHANICALLY ACTIVATED TITANITE WITH SULPHURIC ACID

Kalinkin A.M., Kalinkina E.V.

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

The titanite concentrate has been mechanically activated in a laboratory centrifugal-planetary mill for up to 10 min in dry and wet conditions. The XRD analysis has revealed the diffraction peaks to weaken and broaden due with the dry mechanical activation (MA) to a larger extent than with wet MA. Leaching experiments of mechanically activated samples have been carried out using 30 % H_2SO_4 at 20, 40, and 60 °C. Preliminary MA of titanite concentrate has lead to significant increase in the leaching rate. Wet MA has proved less effective than the dry one, despite the former attaining significantly larger surface area during its treatment in the mill. The reason for it is a higher mineral amorphization induced by dry MA in comparison with wet MA. The proposed kinetic model attempts at considering the influence of BET surface area, mineral amorphization and decrease in the average energy stored by the mineral due to MA.

Введение. Титанит (сфен) $CaTiSiO_5$ – акцессорный минерал Хибинских апатито-нефелиновых руд, применяющийся в качестве промышленного источника для производства диоксида титана [7]. Существующие способы переработки титанита основаны на его разложении в достаточно жёстких условиях – с использованием концентрированной серной кислоты при 130-170 °C [5, 7]. Один из возможных способов интенсификации процессов в технологии минерального сырья – механическая активация (МА). В результате уменьшения размеров микрокристаллитов, возникновения и миграции структурных дефектов при обработке минералов в мельницах с интенсивным подводом механической энергии скорость их взаимодействия с реагентами возрастает значительно больше, чем можно было бы объяснить приростом удельной поверхности при измельчении [1, 4, 8, 9]. Ранее авторы продемонстрировали, что по сравнению с другими титансодержащими минералами (ильменитом, лейкоксеном, рутилом, анатазом) реакционная способность титанита в отношении кислот в результате МА возрастает существенно больше, что объясняется особенностями структуры минерала [3]. В продолжение исследований в статье изучено влияние сухой и мокрой МА титанитового концентрата на степень извлечения титана 30 % серной кислотой.

Эксперимент. В качестве исходного образца использовался титанитовый концентрат производства ОАО «Апатит», химический состав которого приведён в табл. 1. Содержание титанита в концентрате составляет 90-95 %, в качестве примесных минералов присутствуют апатит, эгирин, нефелин, полевые шпаты.

Таблица 1. Химический состав титанитового концентрата (масс. %).

TiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SrO
38.5	30.5	28.1	0.45	1.25	0.65	0.30	0.03	0.40

МА титанитового концентрата проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [1] при центробежном факторе 40 g в воздушной атмосфере. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров к массе загрузки составляло 10:1. МА в мокром режиме проводилась с добавлением 10 % воды по отношению к массе минерала. Удельная поверхность измерялась по низкотемпературной сорбции и последующей тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Дифрактограммы снимали с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение) с шагом 0.02°. Анализ уширения пиков проведён методом аппроксимаций [2]. Размер кристаллитов и величина микронапряжений определялись с помощью функции Гаусса. В этом случае интегральная ширина линий β связана с размером кристаллитов D и величиной микронапряжений $\Delta d/d$ соотношением $(\beta \cos \theta)^2 = (\lambda/D)^2 + [4(\Delta d/d) \sin \theta]^2$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Механоактивированные образцы разлагали 30 % H_2SO_4 при 20, 40 и 60 °C, соотношение т:ж составляло 1:25. После выщелачивания суспензии фильтровались, осадки промывались на фильтре 30 % серной кислотой. Фильтраты анализировались на содержание титана колориметрическим методом с пероксидом водорода. В образцах титанита после мокрой МА определялось содержание влаги прокаливанием при 600 °C

в течение 2 час. Используя эти данные, определялось содержание титана в образце. Степень его извлечения рассчитывалась как отношение количества титана, перешедшего в раствор, к общему количеству в образце до вскрытия.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость удельной поверхности титанита от продолжительности сухой и мокрой МА. Для исходного титанита удельная поверхность составила $0.48 \text{ м}^2/\text{г}$. Для обоих видов МА начальный быстрый подъём кривой $S_{\text{уд}}$ сменяется пологим участком. После прохождения максимума происходит некоторое снижение этой величины, что объясняется усилением процессов агрегации частиц минерала с уменьшением их размера в ходе обработки в мельнице.

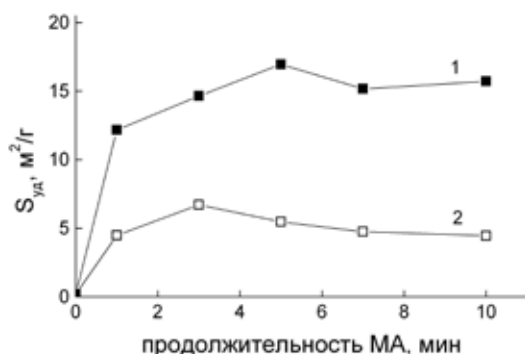


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности титанита от продолжительности МА в планетарной мельнице: 1 – мокрая МА, 2 – сухая МА.

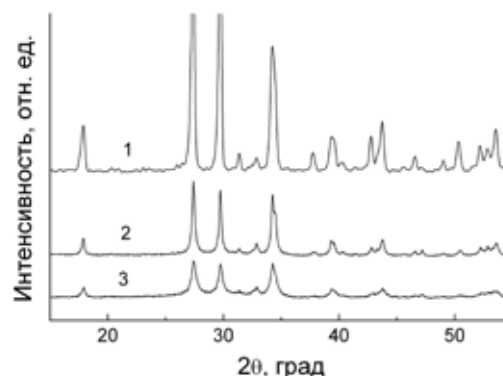


Рис. 2. Дифрактограммы титанита: 1 – исходный, 2 – после мокрой МА в течение 10 мин., 3 – после сухой МА в течение 10 мин.

Согласно полученным ранее данным, например, для танталитового и колумбитового концентрата [14], значения $S_{\text{уд}}$ порошков титанита после мокрой МА заметно больше, чем после сухой. Повышенные значения удельной поверхности при МА с добавкой H_2O обусловлены как проявлением эффекта Ребиндера, так и дезагрегирующим действием воды. В предположении, что все частицы имеют одинаковый размер и сферическую форму, их радиус R_0 (нм) может быть рассчитан по формуле $R_0 = 3000 / (S_{\text{уд}} \times \rho)$, где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; ρ – плотность, $\text{г}/\text{см}^3$. Для титанита $\rho = 3.50 \text{ г}/\text{см}^3$ [6]. Радиусы частиц в зависимости от времени сухой и мокрой механообработки приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние продолжительности МА на радиус частиц титанита R_0 и степень его аморфизации A .

Продолжительность МА, мин.	Сухая МА		Мокрая МА	
	R_0 (нм)	A (80 % A)	R_0 (нм)	A
3	129	0.475 (0.380)	59	0.362
5	158	0.516 (0.413)	51	0.395
7	182	0.573 (0.458)	57	0.422
10	194	0.622 (0.498)	55	0.467

Согласно данным РФА (рис. 2), в результате МА происходит закономерное снижение интенсивностей рефлексов титанита и их уширение, причём при обработке в мельнице без добавки воды эти изменения выражены в большей степени. На рис. 3 и 4 приведены микродеформации решётки и размеры микрокристаллитов, рассчитанные на основе данных РФА. Расчёт проводился по рефлексам $2\theta = 17.9$ и 27.5° . Из представленных на рис. 3 и 4 данных видно, что при одинаковом времени обработки в мельнице сухая МА способствует повышенному искажению решётки, тогда как при мокрой МА образуются микрокристаллиты меньшего размера.

В [14] отмечается, что при мокрой МА размер микрокристаллитов больше, чем при сухой. Однако в указанной работе условия механообработки были иными. Автором [14] применялась вертикальная шаровая вибромельница, энергонапряжённость которой существенно меньше, чем у использованной авторами

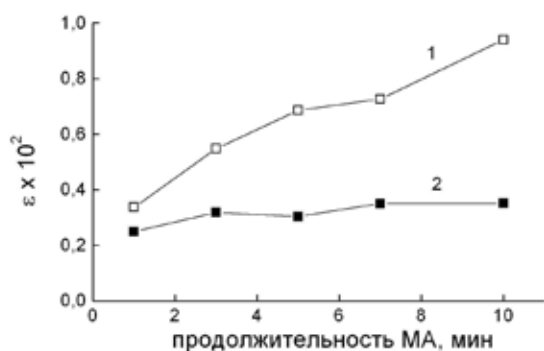


Рис. 3. Зависимость микродеформаций кристаллической решётки титанида ε от продолжительности МА в планетарной мельнице: 1 – сухая МА, 2 – мокрая МА.

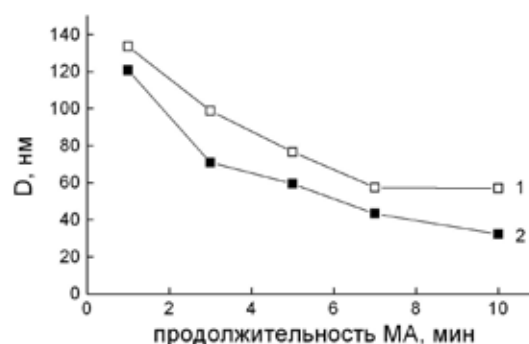
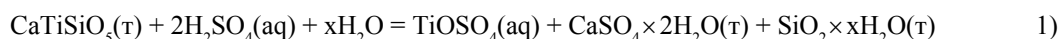


Рис. 4. Зависимость размера микрокристаллитов титанида D от продолжительности МА в планетарной мельнице: 1 – сухая МА, 2 – мокрая МА.

планетарной мельницы. Кроме того, в [14] мокрая МА проводилась при заметно большей доле воды: на 10 г концентрата добавлялось 25 мл H_2O . На рис. 5 приведены экспериментальные данные по степени разложения титанида после сухой и мокрой МА в течение 3 и 10 мин в зависимости от продолжительности взаимодействия с серной кислотой при 20 °С. На рис. 6 представлены аналогичные данные для 60 °С. При 20 °С максимальная продолжительность сернокислотной обработки составила 24 час., при 60 °С – 2.5 час. Это обусловлено тем, что при 60 °С взаимодействии с серной кислотой в течение 3 час. и более происходит снижение концентрации титана в растворе в результате частичного гидролиза с выделением в твёрдую фазу гидратированного оксида Ti.

При взаимодействии титанида с серной кислотой протекает реакция



При прочих равных условиях степень разложения титанида при мокрой МА ниже, чем при сухой (рис. 5 и 6), что согласуется с данными для танталитового-колумбитового концентрата [14]. Таким образом, с точки зрения эффективности вскрытия, присутствие воды при МА нежелательно, хотя в ходе мокрой МА развивается заметно более высокая удельная поверхность (рис. 1). Это свидетельствует о том, что структурные нарушения, для которых благоприятна сухая МА, более важны, чем повышенная удельная поверхность, которая развивается при мокрой МА.

С увеличением продолжительности МА при фиксированной температуре и с ростом температуры при фиксированной продолжительности МА скорость разложения титанида существенно возрастает (рис. 5 и 6). Степень извлечения титана в раствор за 2.5 час. при 60 °С для образца после 10 мин. МА со-

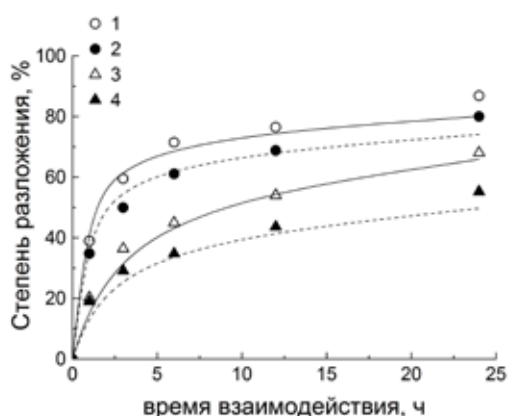


Рис. 5. Зависимость степени разложения механоактивированных образцов титанида от продолжительности взаимодействия с серной кислотой при 20 °С: 1, 2 – 10 мин. МА; 3, 4 – 3 мин. МА. Светлые символы – сухая МА, тёмные – мокрая МА. Экспериментальные и расчётные данные представлены символами и линиями соответственно.

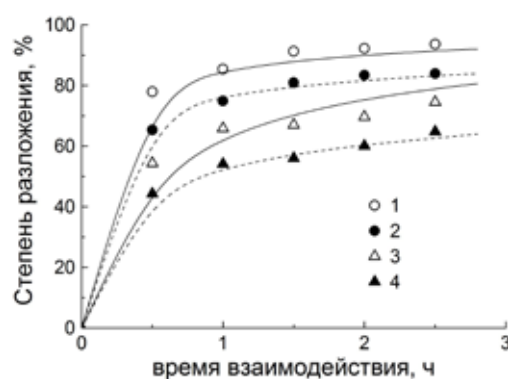


Рис. 6. Зависимость степени разложения механоактивированных образцов титанида от продолжительности взаимодействия с серной кислотой при 60 °С. Обозначения см. на рис. 5.

ставила 90 % (рис. 6). Для этого же образца такая степень извлечения Ti при 20 °С достигается за 24 час. (рис. 5). Для сравнения степень вскрытия для исходного титанита за 3 часа при 60 °С составила только 1 %.

Ход кривых степени разложения для изученных температур и условий механоактивации аналогичен и включает 2 этапа: первоначальное быстрое растворение, которое сменяет медленная стадия. Подобная зависимость обнаружена для кислотного разложения ильменитового [15] и колумбитового-танталитового концентратов [14]. Повышенная скорость растворения в начальный период предположительно связана с повышенной реакционной способностью определённых кристаллографических плоскостей и/или малых частиц минералов [12], а также той доли вещества, которая после МА присутствует в аморфном состоянии [10].

Авторы предполагают, что протекает кинетически контролируемая реакция разложения (1), т.е. не образуется пассивирующего слоя гипса и аморфного кремнезёма, который может затруднять доступ серной кислоты к поверхности частиц титанита. Как будет показано ниже, это предположение подтверждается рассчитанной энергией активации реакции.

Многочисленные исследования показали, что повышение реакционной способности минерала после МА обусловлено ростом удельной поверхности и снижением энергии активации в результате аморфизации [1, 8-10, 13-15]. Снижение энергии активации кислотного разложения минерала в результате МА определяется: 1) увеличением микродеформаций решётки за счёт роста числа дислокаций и других дефектов структуры; 2) снижением размеров микрокристаллитов. В литературе нет единого мнения относительно того, какой из этих двух факторов важнее. По-видимому, это зависит как от природы минерала, так и от условий МА (типа мельницы и её энергонапряжённости, среды МА и др.).

Важно отметить, что порошок минерала после МА по степени структурных нарушений не однороден. Это связано с тем, что во время МА большая часть механической энергии поглощается наружными слоями частиц, при этом центральная часть частиц в меньшей степени подвергается изменениям. В итоге степень структурных нарушений частиц минерала возрастает от центра к поверхности [1, 8, 15]. Микрокристаллиты меньшего размера и наиболее дефектные области, расположенные вблизи поверхности частиц, обладают повышенной реакционной способностью, поэтому в начальный момент скорость взаимодействия с кислотой будет максимальной. В ходе кислотного разложения МА-минерала средняя степень его структурных нарушений будет уменьшаться. В частности, на примере МА-ильменита показано, что средний размер микрокристаллитов в не растворившейся части минерала возрастает с увеличением продолжительности сернокислотного вскрытия [15]. Это означает, что энергию активации реакции можно рассматривать как величину, зависящую от времени кислотного разложения. Обозначим энергию активации реакции кислотного разложения исходного (неактивированного) минерала E^{cr} , а её снижение в результате МА – E^{d} . Тогда в первый момент при взаимодействии с кислотой энергия активации $E = (E^{\text{cr}} - E^{\text{d}})$ имеет наименьшее значение, поскольку E^{d} максимальна. Затем, по мере снижения степени структурных нарушений в ходе выщелачивания, E^{d} будет уменьшаться, а E возрастать, что согласно экспериментальным данным, приведёт к падению скорости кислотного разложения.

В данной модели, как и в [10], предполагается, что все частицы минерала после МА имеют одинаковый радиус R_p , который определяется из удельной поверхности (табл. 2). Скорость растворения частицы радиуса R_p задаётся уравнениями

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi R_p^3 \right) = -4 \pi R_p^2 K, \quad (2)$$

$$K = K_o \exp(-E / RT) = K_o \exp[-(E^{\text{cr}} - E^{\text{d}}) / RT] \quad (3)$$

где K – константа скорости, K_o – предэкспоненциальный множитель. Необходимо отметить, что константа K , согласно уравнению (2), нормирована на единицу поверхности реагирующего порошка. Учитывая то, что E^{d} уменьшается в ходе взаимодействия МА-минерала с кислотой, для упрощения следующих операций интегрирования уравнение (3) удобно представить как

$$K = [K_o \exp(-E^{\text{cr}} / RT)] \varphi(t) = K^{\text{cr}} \varphi(t), \quad (4)$$

где K^{cr} – константа скорости реакции кислотного разложения неактивированного минерала. Функция $\varphi(t)$ должна обладать следующими свойствами: 1) $\varphi(0) = \exp(E_o^{\text{d}} / RT)$, где E_o^{d} – значение E^{d} в начальный момент времени; 2) $\varphi(t)$ – убывающая функция, при этом в пределе (при $t \rightarrow \infty$) она не может быть меньше 1. Этим требованиям удовлетворяет функция

$$\varphi(t) = 1 + \frac{\exp(E_o^d / RT) - 1}{kt \exp(E_o^d / RT) + 1} \quad (5)$$

В формуле (5) k – полуэмпирический параметр, который определяет скорость уменьшения E^d со временем. После подстановки (4) и (5) в (2) и несложных преобразований получаем

$$dR_p = -Kdt = -K^{cr} \varphi(t) dt = -K^{cr} \left(1 + \frac{\exp(E_o^d / RT) - 1}{kt \exp(E_o^d / RT) + 1} \right) dt$$

$$R_p = R_o - K^{cr} \left[t + \frac{\exp(E_o^d / RT) - 1}{kt \exp(E_o^d / RT) + 1} \ln(kt \exp(E_o^d / RT) + 1) \right] = R_o - K^{cr} \left[t + \frac{B-1}{Bk} \ln(Bkt + 1) \right] \quad (6)$$

где R_o – начальный радиус частицы (табл. 2), $B = \exp(E_o^d / RT)$. Отсюда легко получить выражение, определяющее зависимость степени разложения минерала Φ от времени выщелачивания

$$\Phi = 1 - \frac{R_p^3}{R_o^3} = 1 - \frac{\left\{ R_o - K^{cr} \left[t + \frac{B-1}{Bk} \ln(Bkt + 1) \right] \right\}^3}{R_o^3} \quad (7)$$

Величину E_o^d рассчитывали по аналогии между аморфизацией минерала при МА и его переходом в стеклоподобное состояние (например, при плавлении и последующей закалке расплава) [13]:

$$E_o^d = A \cdot \Delta G_{am-cr}(298) \quad (8)$$

где A – степень аморфизации минерала при МА, $\Delta G_{am-cr}(298)$ – изменение энергии Гиббса при переходе минерала из кристаллического состояния в полностью аморфное при $T=298$ К. Степень аморфизации определялась как $A=1-S/S_o$, где S и S_o – площадь основного пика в дифрактограмме ($2\theta = 27.7^\circ$) МА – титанита и исходного кристаллического минерала соответственно (табл. 2). Значение $\Delta G_{am-cr}(298)$ определяли по уравнению

$$\Delta G_{am-cr}(298) = \Delta H_{vitr}(298) - 298 \Delta S_{am-cr}(298),$$

где $\Delta H_{vitr}(298) = 80.7 \pm 3.4$ кДж/моль – энтальпия витрификации титанита, экспериментально определённая по энтальпии растворения кристаллического и стеклообразного титанита во фтористоводородной кислоте при 298 К [11]. Поскольку значения $C_p(T)$ для кристаллического титанита и титанитового стекла близки [12], $\Delta S_{am-cr}(298)$ оценивали по формуле

$$\Delta S_{am-cr}(298) = \Delta H_m / T_m,$$

где $\Delta H_m = 139 \pm 3$ кДж/моль и $T_m = 1656$ К – энтальпия и температура плавления титанита соответственно [11]. В итоге получаем $\Delta G_{am-cr}(298) \approx 56$ кДж/моль.

С использованием рассчитанного значения $\Delta G_{am-cr}(298)$ и величин степени аморфизации A (табл. 2) по уравнению (8) вычисляли E_o^d . После подстановки начальных значений E_o^d и R_o (табл. 2) в уравнение (7) в нём остаются только два неизвестных параметра: K^{cr} и k . Их значения рассчитывались методом наименьших квадратов из экспериментальных данных по степени разложения титанита (рис. 5 и 6) с учётом того, что для фиксированных условий МА (сухая или мокрая) и температуры вскрытия K^{cr} и k должны быть постоянными величинами не зависимо от времени МА. Например, K^{cr} и k для 20°C в случае сухой МА вычисляли из объединённого массива данных по степени вскрытия титанита при 20°C после 3 и 10 мин. сухой МА. Расчётные степени вскрытия, установленные на основе найденных значений K^{cr} и k , представлены на рис. 5 и 6 в виде линий.

Чтобы проверить адекватность модели с параметрами K^{cr} и k и значениями R_o и A (табл.), по уравнению (7) были рассчитаны степени разложения титанита при 20 и 60°C для сухой и мокрой МА в течение 5 и 7 мин. На рис. 7 представлены расчётные и экспериментальные данные по степени разложения титанита после 3, 5, 7 и 10 мин МА. Продолжительность выщелачивания при 20°C составила 3 часа, при 60°C – 2.5 часа. Из рис. 7 видно, что согласование расчёта и эксперимента вполне удовлетворительное.

Для оценки энергии активации сернокислотного разложения титанита дополнительно проведены эксперименты по выщелачиванию титанита после 5 мин. сухой и мокрой МА при 40°C (рис. 8). На основе полученных данных с использованием уравнения (7), а также значений R_o и A , приведённых в табл. 2, рассчитаны кинетические параметры K^{cr} и k для 40°C для сухой и мокрой МА.

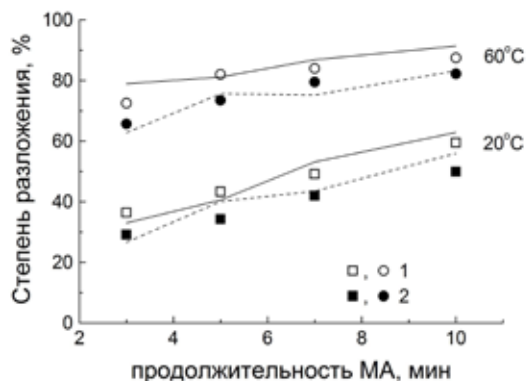


Рис. 7. Зависимость степени разложения механоактивированных образцов титанита от продолжительности МА при 20 и 60 °C: 1 – сухая МА, 2 – мокрая МА. Экспериментальные и расчётные данные представлены символами и линиями соответственно.

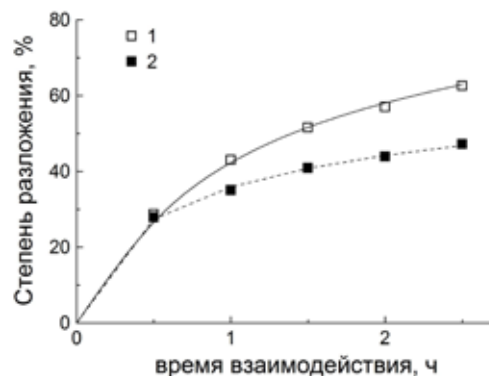


Рис. 8. Зависимость степени разложения образцов титанита, механоактивированных в течение 5 мин., от продолжительности взаимодействия с серной кислотой при 40 °C: 1 – сухая МА, 2 – мокрая МА. Экспериментальные и расчётные данные представлены символами и линиями соответственно.

На рис. 9 приведены зависимости $\lg K^{\text{cr}}$ от обратной температуры для сухой и мокрой МА. Для обоих способов МА рассчитанные энергии активации E^{cr} близки, среднее значение – 77 ± 5 кДж/моль. Изменение $\lg k$ от температуры иллюстрирует рис. 10: зависимость k от T близка к экспоненциальной.

Можно ожидать, что значения K^{cr} для сухой МА должны совпадать с соответствующими значениями для мокрой МА. Однако при одинаковых температурах значения K^{cr} для мокрой МА приблизительно на порядок больше, чем для сухой (рис. 9). Возможно, это связано с тем, что в данной кинетической модели понижение энергии активации в результате МА (E^{d}) рассчитывали на основе степени аморфизации A (уравнение 8) без разделения вкладов микродеформаций решётки и размера микрокристаллитов. Известно, что степень аморфизации растёт с увеличением микроискажений решётки и уменьшением размера микрокристаллитов. Как отмечалось выше, при одинаковом времени активации средняя величина микродеформаций больше при сухой, чем при мокрой МА (рис. 3), а для среднего размера микрокристаллитов ситуация прямо противоположная (рис. 4). По-видимому, относительный вклад размера микрокристаллитов в повышение E^{d} (снижение E) больше, чем микродеформаций. В этом случае для сухой МА значение степени аморфизации A должно быть умножено на понижающий коэффициент. В пользу этого свидетельствуют результаты расчёта: если для сухой МА понизить величину A на 20 % (табл.), то значения K^{cr} и k повышаются и по порядку величины становятся равными соответствующим параметрам для мокрой МА.

Согласно приведённым расчетам, энергия активации сернокислотного разложения механоактивированного титанита E возрастает при вскрытии от ~ 42 до ~ 60 кДж/моль. Интервал изменения E указывает на то, что реакция разложения титанита серной кислотой протекает в кинетической области.

В данной модели сделана попытка учесть влияние на скорость выщелачивания удельной поверх-

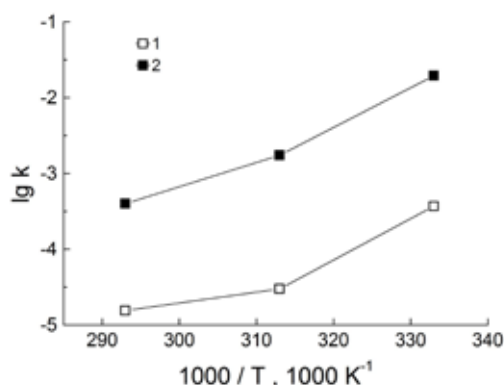


Рис. 9. Зависимость $\lg K^{\text{cr}}$ от обратной температуры: 1 – сухая МА, 2 – мокрая МА.

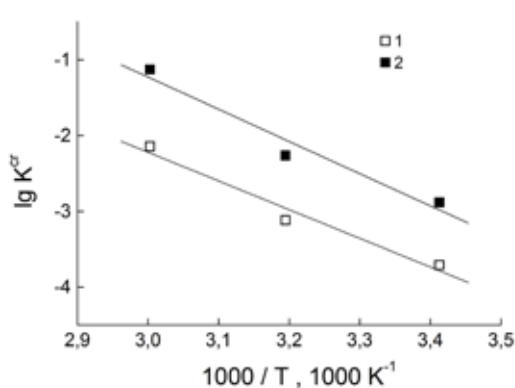


Рис. 10. Зависимость $\lg k$ от обратной температуры: 1 – сухая МА, 2 – мокрая МА.

ности, аморфизации минерала при МА и увеличения энергии активации в процессе взаимодействия с кислотой. Для повышения степени согласования расчёта и эксперимента необходимо учитывать, что микродеформации и размеры микрокристаллитов вносят различный вклад в рост реакционной способности. Поэтому необходимо экспериментально определить, как изменяются эти характеристики при взаимодействии МА-минерала с кислотой. Применительно к сернокислотному разложению титанита это сделать достаточно сложно из-за выделения в твёрдую фазу гипса и наложения его рефлексов с рефлексами неразложившегося титанита.

Предложенные кинетические уравнения основаны на монодисперсности МА-минерала, что является упрощением. Модель может быть распространена на случай, если известно распределение по фракциям частиц с радиусами $R_o^{(1)}, R_o^{(2)}, \dots, R_o^{(n)}$, массовые доли которых составляют $w_1, w_2, \dots, w_n$, где n – число фракций. Пусть $\Phi_i(R_o^{(i)}, K^{cr}, k, t)$ ($i=1, 2, \dots, n$) – доля прореагировавшей i -ой фракции МА-минерала за время t , которая определяется уравнением (7). Тогда степень разложения для всего МА-минерала за время взаимодействия t_j составит

$$\Phi_j^\Sigma = \sum_{i=1}^n w_i \Phi_{i,j}(R_o^{(i)}, K^{cr}, k, t_j)$$

Целевой функцией Z для расчёта K^{cr} и k по одному набору данных (кривая разложения для одного времени МА) будет

$$Z = \sum_{j=1}^m \left[\Phi_j^{\text{exp}} - \sum_{i=1}^n w_i \Phi_{i,j}(R_o^{(i)}, K^{cr}, k, t_j) \right]^2, \quad (9)$$

где Φ_j^{exp} – экспериментальная степень разложения за время t_j . Уравнение (9) можно обобщить на случай, когда K^{cr} и k вычисляются из нескольких наборов данных для разной продолжительности МА.

Закключение. Из полученных результатов следует, что предварительная МА титанитового концентрата в сухом и мокром режимах существенно интенсифицирует его разложение серной кислотой. Действительно, степень вскрытия для образца после 10 мин. МА за 2.5 часа при 60 °С составила ~ 90 %. Для исходного титанита эта величина за 3 часа при 60 °С составила только ~ 1 %. Мокрая МА менее эффективна, чем сухая, несмотря на то, что в первом случае удельная поверхность титанита после обработки в мельнице в несколько раз выше. Это объясняется большей степенью аморфизации минерала при сухой МА по сравнению с мокрой.

В предложенной кинетической модели сделана попытка учесть влияние на скорость выщелачивания удельной поверхности, аморфизации минерала при МА, а также увеличения энергии активации в процессе взаимодействия с кислотой. Увеличение энергии активации при выщелачивании обусловлено тем, что структура минерала, подвергнутого МА, не однородна. Микрокристаллиты меньшего размера и более дефектные области, характерные для наружных слоёв частиц, реагируют с повышенной скоростью. В ходе вскрытия средний размер микрокристаллитов растёт, а средняя степень структурных нарушений снижается, что является причиной уменьшения удельной энергии, накопленной минералом при МА, и, как следствие, увеличения энергии активации и снижения скорости процесса. Рассчитанные значения энергии активации свидетельствуют о том, что вскрытие механоактивированного титанита серной кислотой протекает в кинетической области. Это означает, что в ходе реакции не образуется пассивирующего слоя гипса и аморфного кремнезёма, который может затруднять доступ серной кислоты к поверхности частиц титанита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
2. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 129.
3. Калинин А.М., Калинин Е.В.. Механически стимулированные структурно-химические превращения в ряду минералов: волластонит – титанит – перовскит // Тр. III Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, 27-28 апр. 2006 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2006. С. 167-170.
4. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. М.: Недра, 1981. 161 с.
5. Мотов Д.Л., Максимова Г.К. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты. Л.: Наука, 1983. 88 с.
6. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К.: Наук. думка, 1966. 547 с.
7. Фёдоров С.Г., Николаев А.И., Брыляков Ю.Е. и др. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. 198 с.

8. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
9. Balaz P. Extractive Metallurgy of Activated Minerals. Amsterdam: Elseviers, 2000. 278 p.
10. Fletcher N.H., Welham N.J. Enhanced dissolution following extended milling // J. Amer. Inst. Chem. Engineers. 2000. V. 46. N. 3. P. 666-669.
11. Nerád I., Kosa L., Mikšíková E. et al. Enthalpic analysis of the CaTiSiO_5 system // Chem. Pap. 2006. V. 60. P. 274-278.
12. Tangeman J., Xirouchakis D. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties for end-member titanite (CaTiSiO_5) // Phys. Chem. of Minerals. 2001. V. 28. P. 167-176.
13. Tromans D., Meech J.A. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation // Miner. Engineering. 2001. V. 14. P. 1359-1377.
14. Welham N.J. Effect of extended grinding on the dissolution of Ta/Nb concentrate // Canad. Metallurgical Quarterly. 2001. V. 40. N. 2. P. 143-154.
15. Welham N.J., Llewellyn D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite // Miner. Engineering. 1998. V. 11. N. 9. P. 827-841.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ ШЛАКОВ

Калинкин А.М.¹, Кумар С.², Гуревич Б.И.¹, Калинкина Е.В.¹, Тюкавкина В.В.¹, Калинин В.Т.¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

² Национальная металлургическая лаборатория, Джамшедпур, Индия

PRODUCTION OF A GEOPOLYMER MATERIAL USING MECHANICALLY ACTIVATED MAGNESIUM-FERROUS SLAGS

Kalinkin A.M.¹, Kumar S.², Gurevich B.I.¹, Kalinkina E.V.¹, Tyukavkina V.V.¹, Kalinnikov V.T.¹

¹ Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

² National Metallurgic Laboratory, Jamshedpur, India

Using the calorimetry, Fourier TIR spectroscopy, XRD, scanning and transmission electron spectroscopy methods, the geopolymer material production under the impact of the mechanically activated granulite magnesium-ferrous slag of JSC «Pechenganickel» and liquid glass has been studied. The preliminary mechanic activation of the slags in carbon dioxide results in the increase of the geopolymer sample strength in comparison with the mechanic activation in air. The compressive strength of the geopolymer samples based on the slag mechanically activated in air in 1-, 7- and 28-days age has proved as follows (MPa): 50.5, 74.6 and 81.1 respectively. With the mechanic activation in CO_2 the corresponding values become 53.8, 77.4 and 94.4 MPa. The mechanism of the CO_2 contribution as a grinding medium on physical-mechanical properties of the geopolymer has been suggested.

Введение. Геополимеры – перспективный класс материалов, образующихся в результате взаимодействия природных и синтетических силикатов и алюмосиликатов со щелочными агентами. Геополимеры отличаются высокими физико-механическими характеристиками и простотой получения без выброса CO_2 в окружающую среду. Это позволяет использовать их в качестве строительных и композиционных материалов, а также матриц для иммобилизации токсичных отходов [2, 3, 9, 11]. Работы КНЦ РАН установили, что при получении геополимеров в качестве силикатной составляющей могут использоваться магнезиально-железистые шлаки – отходы медно-никелевого производства [2, 3]. В российской литературе геополимеры на основе шлаков называют шлакощелочными вяжущими. Исходным сырьём для получения геополимеров по разрабатываемому способу могут служить шлаки предприятий цветной металлургии Индии.

Предварительная механическая активация (МА) магнезиально-железистых шлаков в воздушной среде и особенно в углекислом газе способствует повышению реакционной способности шлаков в отношении жидкого стекла и получению более прочных образцов твердения [4]. В продолжение исследований авторы сравнили влияние МА гранулированных магнезиально-железистых шлаков медно-никелевого производства в центробежно-планетарной мельнице в воздушной среде и в углекислом газе на их вяжущие свойства в составе геополимеров. Использование CO_2 как среды МА обусловлено следующими обстоятельствами.

Важное условие твердения композиции в геополимерах – способность поверхности тонкомолотого компонента взаимодействовать со щелочной составляющей с образованием гидросиликатов. Реакционная способность поверхностных слоёв частиц порошков может значительно меняться под действием МА [1, 7, 8]. Важным фактором, влияющим на состояние поверхности диспергируемого материала, может быть газовая среда, в которой производится измельчение. Как установлено ранее, длительное истирание Ca,Mg-содержащих силикатов сопровождается поглощением ими больших количеств (более 10 масс. %) атмосферного CO_2 [10]. Эффект карбонизации усиливается при МА в атмосфере чистого CO_2 [5, 6]. Необходимо отметить, что глубокое механически индуцированное взаимодействие силикатов с диоксидом углерода не сопровождается образованием кальцита, магнезита и других карбонатных минералов, как можно было ожидать. Молекулы CO_2 под влиянием механических воздействий проникают в объём структурно разупорядоченной силикатной матрицы с образованием искажённых карбонатных групп. В результате существенно модифицируется не только структура, но и химический состав наружных слоёв частиц, непосредственно участвующих в реакциях гидратации.

Эксперимент. МА проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [1] при центробежном факторе 20 g. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Отношение массы шаров к массе измельчаемого образца составляло 7:1. При измельчении образцов в атмосфере CO_2 барабаны мельницы перед экспериментом заполняли углекислым газом из баллона, вытесняя воздух, плотность которого в 1.5 раза меньше плотности CO_2 . Операцию заполнения барабана CO_2 повторяли через каждые 30 сек. МА. Перед заполнением углекислым газом загрузку принудительно перемешивали шпателем. Дифрактограммы снимали с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover (CuK_α -излучение) с шагом 0.02° . Содержание CO_2 в образцах определяли с помощью анализатора ELTRA CS-2000.

СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420. Для получения изображений методом просвечивающей электронной микроскопии использовали микроскоп CM 200 Philips. Удельная поверхность измерялась методами воздухопроницаемости и БЭТ на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics).

В минеральном составе шлаков комбината «Печенганикель» преобладает магнезиально-железистое стекло – 95-98 масс. %; кристаллическая фаза (скелетные кристаллы оливина) составляет 2-5 масс. %, рудные минералы – 1-3 масс. %. Химический состав шлаков приведён в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав шлаков (масс. %).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	S	Co	Ni	Cu
36.87	5.44	2.47	31.08	2.11	11.92	1.18	0.76	0.10	0.24	0.16

Кроме основных компонентов, для шлага также определено содержание микропримесей (ppm): As < 10, Cr – 1298, Zn – 325, Cd – 72, Pb – 54, Co < 0.2, V – 93, Ba – 141, Mn – 593, Hg < 0.5, Sr – 142, Sb – 28, Ti, Hg < 6. Гранулометрический состав исходного шлака приведён в табл. 2.

Таблица 2. Гранулометрический состав исходного шлака.

Фракция, мм	>5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.14	<0.14
Мас. %	2.90	21.38	29.54	35.77	8.24	1.67	0.5

В результате затворения молотых шлаков жидким стеклом изготавливались образцы геополимеров из теста нормальной густоты размером $1.41 \times 1.41 \times 1.41$ см, которые твердели во влажных условиях при температуре 20-22°C. При этом соблюдались определённые ранее оптимальные условия: $3 \div 5$ % Na_2O (по отношению к массе тонкомолотого шлака в составе геополимера); модуль жидкого стекла – 1.5; В/Ш – $0.19 \div 0.23$ [2, 3].

Результаты и их обсуждение. Данные по удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) шлака, измельчённого в течение 10 мин. в воздушной среде и CO_2 , измеренные методами воздухопроницаемости и БЭТ, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Данные по удельной поверхности шлака.

Атмосфера МА	Воздухопроницаемость, $\text{см}^2/\text{г}$	БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$
воздух	6790	1.94
CO_2	6520	1.68

Из приведённых данных видно, что измельчение в воздушной среде протекает более эффективно, чем в CO_2 , что согласуется с полученными ранее данными [4]. Снижение $S_{\text{уд}}$ при МА в CO_2 может быть

обусловлено усилением как молекулярно-плотной агрегации частиц, так и пластичности материала в результате поглощения CO_2 наружными слоями зёрен шлака. Данные рентгенофазового анализа шлака после МА воздушной среде и в CO_2 представлены на рис. 1. Рентгенограммы для обоих образцов подобны: на фоне аморфного гало в них присутствуют рефлексы скелетных кристаллов оливина (PDF N76-554).

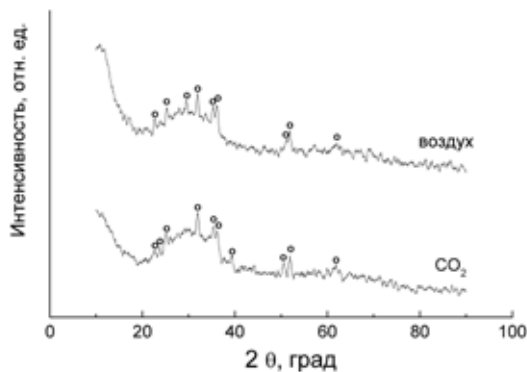


Рис. 1. Рентгенограммы шлака после МА воздушной среде и в CO_2 (о – рефлексы оливина).

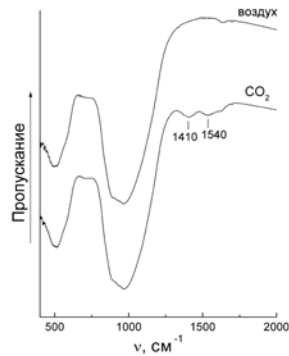


Рис. 2. ИК спектры шлака после МА воздушной среде и в CO_2 .

Согласно данным анализа, среднее содержание CO_2 в исходном шлаке – 0.015 ± 0.005 %. Для образцов шлака после МА в воздушной среде и углекислом газе содержание CO_2 составило 0.12 ± 0.02 % и 0.81 ± 0.03 % соответственно. Эти результаты согласуются с данными ИК спектроскопии, которые приведены на рис. 2. Отчётливо видно, что в ИК спектре шлака, измельчённого в углекислом газе, присутствуют полосы 1410 и 1540 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям карбонатной группы.

Данные СЭМ (рис. 3 и 4) позволяют заключить, что частицы шлака после МА в обеих средах имеют близкие размеры. При этом частицы шлака после помола в воздушной среде в целом имеют более закруглённые края по сравнению с частицами после помола в CO_2 . Данные calorиметрического исследования процесса твердения образцов МА-шлаков растворами NaOH , а также растворами жидкого стекла с модулем 1.5 и 2.0, полученные с помощью изотермического теплопроводящего calorиметра, представлены на рис. 5 а-в.

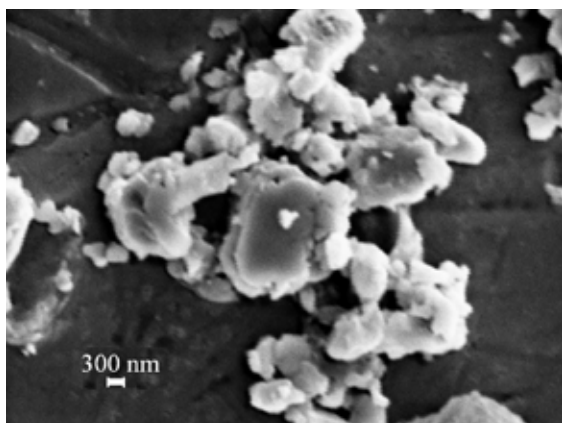


Рис. 3. СЭМ-изображение образца шлака после МА в воздушной среде.

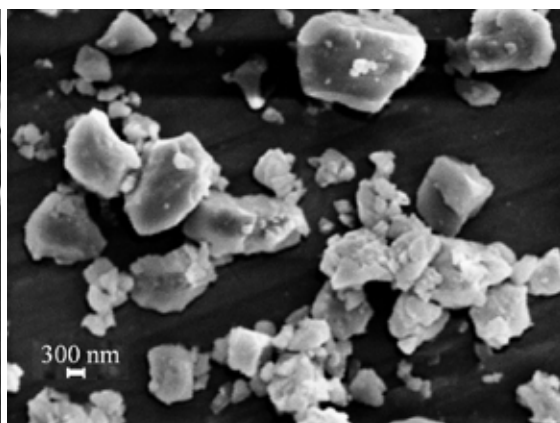


Рис. 4. СЭМ-изображение образца шлака после МА в CO_2 .

Из приведённых на рис. 5 данных видно, что экзотермические реакции, сопровождающие взаимодействие щелочного агента и шлака, механоактивированного в CO_2 , начинаются раньше и протекают более энергично в случае шлака, механоактивированного в воздушной среде.

В табл. 4 приведены расход Na_2O , водотвёрдое отношение и прочность образцов геополимера при сжатии для шлаков после МА в воздушной среде и CO_2 . Для образца шлака после помола в CO_2 для получения теста нормальной густоты требуется меньшее количество воды. Вероятно, это связано с пони-

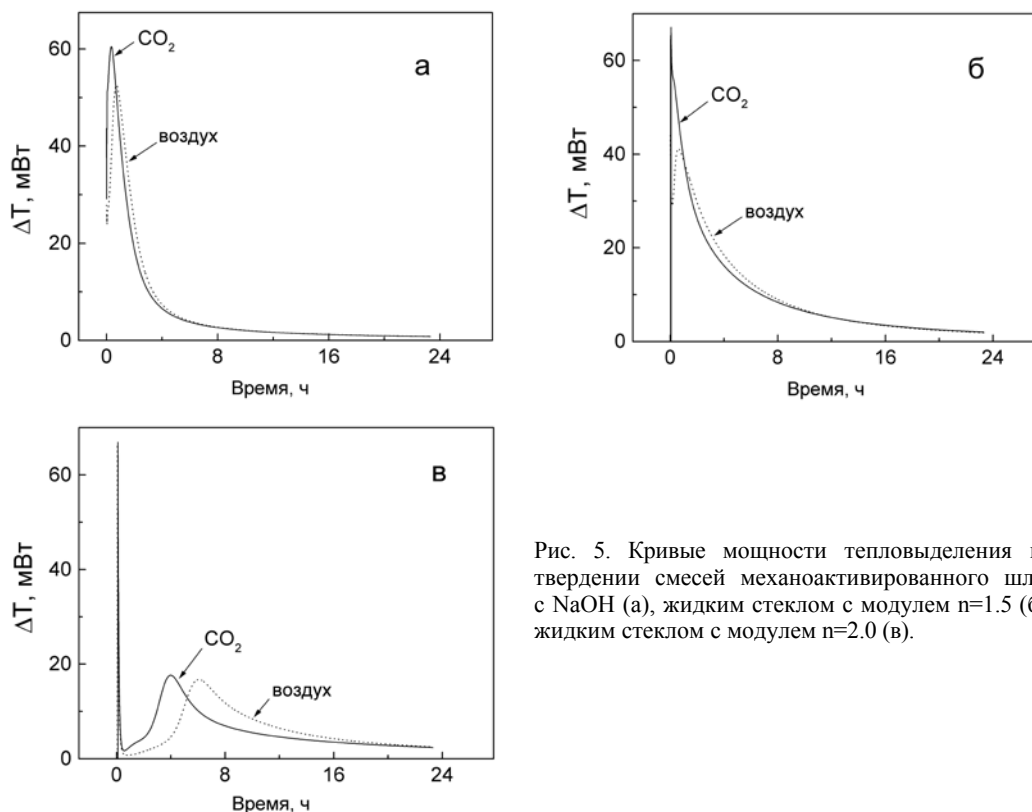


Рис. 5. Кривые мощности тепловыделения при твердении смесей механоактивированного шлака с NaOH (а), жидким стеклом с модулем $n=1.5$ (б) и жидким стеклом с модулем $n=2.0$ (в).

женным значением удельной поверхности порошка шлака по сравнению с аналогичным значением для образца после помола в воздушной среде (табл. 3). МА в углекислом газе для всех сроков твердения способствует получению более прочных образцов. Для обеих сред МА наблюдается непрерывный рост прочности с увеличением возраста образцов геополимера.

Таблица 4. Расход Na_2O (по отношению к массе шлака), водотвердое отношение и прочность образцов геополимера при сжатии для шлаков после МА в воздушной среде и CO_2 .

Атмосфера МА	% Na_2O	H_2O :шлак	Прочность при сжатии, МПа		
			1 сут	7 сут	28 сут
воздух	3	0.22	50.5	74.6	81.1
CO_2	3	0.19	53.8	77.4	94.4

На рис. 6 и 7 представлены ПЭМ-изображения образцов геополимера в 28-сут. возрасте на основе шлака, механоактивированных в воздушной среде и в углекислом газе. В обоих случаях частицы геопо-

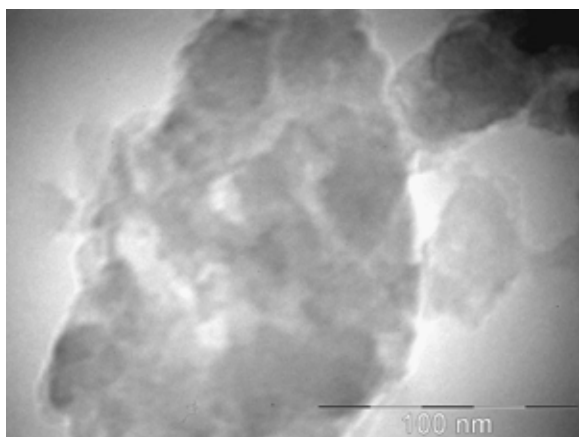


Рис. 6. ПЭМ-изображения образца геополимера на основе шлака, механоактивированного в воздушной среде.

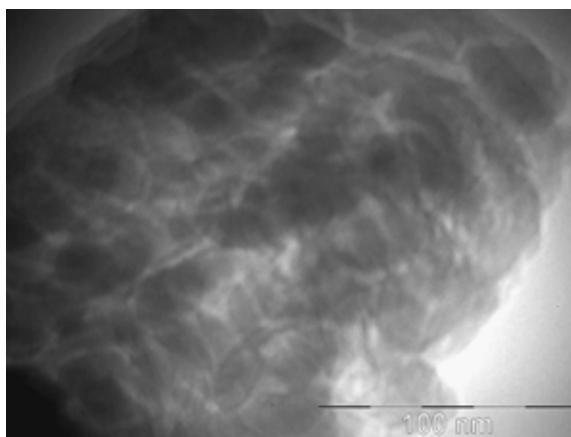


Рис. 7. ПЭМ-изображения образца геополимера на основе шлака, механоактивированного в CO_2 .

лимера являются агрегатами мелких тёмных частиц шлака размером 20-40 нм. Пространство серого цвета между тёмными частицами предположительно заполнено цементной фазой, сформировавшейся в результате геополимеризации. Микроструктура геополимера на основе шлака, измельчённого в CO_2 (рис. 7), более плотная по сравнению с образцом, полученным с использованием МА в воздушной среде (рис. 6). Вероятно, это связано с тем, что МА шлака в углекислом газе, сопровождающаяся заметной хемосорбцией молекул CO_2 , способствует повышению реакционной способности шлака в отношении жидкого стекла и, как следствие, формированию более однородной плотной структуры с повышенной прочностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной долгосрочной российско-индийской программы ИТР (грант №А-260), гранта «Ведущие научные школы» №НШ-6722.2010.3 и регионального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
2. Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1996. 179 с.
3. Гуревич Б.И., Зосин А.П. Установление оптимального состава вяжущего по его физико-механическим свойствам // Химия и технология вяжущих веществ. Л.: Наука, 1968. С. 45-63.
4. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Пахомовский Я.А. и др. Влияние механоактивации шлаков комбината «Печенганикель» в атмосфере CO_2 на их свойства / Тр. VI Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты, 18-19 мая 2009 г. Апатиты: Изд-во К & М. С. 259-262.
5. Калинин А.М., Неведомский В.Н., Калинкина Е.В. Наноструктура диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и перовскита CaTiO_3 , механоактивированных в углекислом газе // Неорг. матер. 2008. Т. 44. № 6. С. 727-723.
6. Калинин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В. и др. Эффект глубокой карбонизации диопсида при механической активации в среде CO_2 // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 2. С. 233-237.
7. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
8. Ходаков Г.С. Сорбционная механохимия твёрдых неорганических материалов // Колл. журнал. 1994. Т. 56. № 1. С. 113-128.
9. Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials // J. Therm. Anal. 1991. V 37. P 1633-1656.
10. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W. et al. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding. I. Diopside // Int. J. Miner. Proc. 2001. V. 61. N. 4. P. 273-288.
11. Kumar R., Kumar S., Badjena S. et al. Hydration of mechanically activated granulated blast furnace slag // Met. Trans. B. 2005. V. 36. P. 873-883.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕТАСЕРПЕНТИНА

Кременецкая И.П., Иванова Т.К., Гуревич Б.И., Беляевский А.Т.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, kremen@chemy.kolasc.net.ru

INVESTIGATION OF METASERPENTINE HYDRATION

Kremenetskaya I.P., Ivanova T.K., Gurevich B.I., Belyaevsky A.T.
Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, kremen@chemy.kolasc.net.ru

The metaserpentine hydration in an aqueous solution in cramped conditions has been investigated. The change in the hydration product properties has been estimated according to results of the potentiometric titration, thermodynamic modeling, DTA and the surface texture of the metaserpentine particles. To get a full picture of the hydration process in cramped conditions, the samples of serpentine binder have been hardened in the three different media to follow: wet conditions, water and a heavy metals solution. Two stages of the metaserpentine hydration can be distinguished according to a set of data. The first one lasting for one day performs the disordering of the metaserpentine components, their congruent partial dissolution and formation of magnesium hydroxide in the solid phase, when added some water to. At the second stage the solid phase transforms into magnesium silicate, which provides strength of the binder.

В определённом температурном интервале серпентиновые минералы образуют метастабильную фазу – метасерпентин [6]. При очистке воды от тяжёлых металлов (ТМ) с помощью метасерпентина [7]

прибегают к его гидратации, которая может протекать в различных условиях. Если в качестве реагента используется мелкодисперсный метасерпентин, наблюдается взаимодействие с водой в условиях большого избытка жидкой фазы по отношению к твёрдой. Для очистки относительно концентрированных растворов возникает необходимость применять гранулированный метасерпентин. При его получении процесс гидратации протекает в т.н. стеснённых условиях [8].

Для изучения гидратации использовано два образца серпентинита: серпофит, основным компонентом которого является антигорит (массив Пильгуярви, Печенгское рудное поле, Мурманская обл.), и сунгулит, состоящий из лизардита (Хабозёрское месторождение оливинитов, Мурманская обл.). Химический состав образцов приведён в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав образцов серпентинита (масс. %).

Компоненты	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	TiO ₂	H ₂ O	CO ₂
Серпофит	40.7	36.0	5.7	2.2	2.2	0.3	0.16	0.06	0.05	0.04	0.04	11.8	0.07
Сунгулит	42.8	37.3	-	0.9	1.3	1.4	-	-	-	-	0.4	14.9	1.8

Гидратация метасерпентина в водном растворе. Основные закономерности гидратации исследованы с использованием термоактивированного антигорита методами потенциометрического титрования и термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью пакета программ HCh [9]. Для получения данных о взаимодействии продуктов гидратации метасерпентина с водным раствором методом отдельных навесок в суспензию метасерпентина в воде (0.2 г/л) добавляли определённый объём 0.1н HNO₃. Активность метасерпофита, определённая по [3], составляет 7.5 мг-экв/г. Содержание щелочного компонента в навеске метасерпофита – 1.5 мг-экв/л.

На рис. 1 представлены зависимости pH от количества HNO₃ в системе при разной продолжительности взаимодействия – 1 сут. (серия A1) и 30 сут. (серия A30). Точка эквивалентности, определённая путём потенциометрического титрования, соответствует 1.8 мг-экв, т.е. наблюдается полная нейтрализация продукта гидратации MgO – активного щелочного компонента метасерпофита. Фазовый состав продукта гидратации, судя по зависимости концентрации магния от pH суспензии, изменяется с увеличением продолжительности взаимодействия. На представленных зависимостях (рис. 2) можно выделить два участка. На первом (I) наблюдается постепенное снижение концентрации магния в растворе до значений pH ~ 10 (серия A1) и pH ~ 8.2 (серия A30). Второму участку (II) соответствует снижение концентрации при практически неизменном pH.

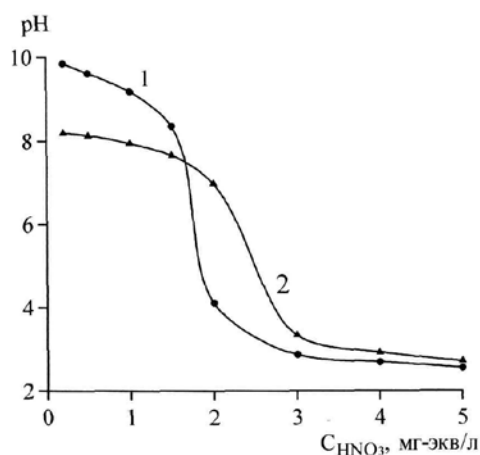


Рис. 1 Результаты потенциометрического титрования при различной продолжительности взаимодействия – 1 сут. (серия A1) и 30 сут. (серия A30).

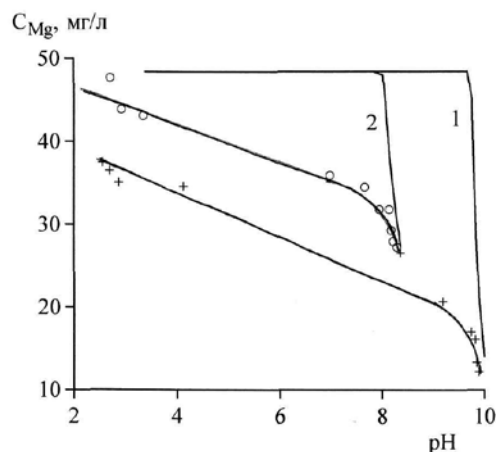


Рис. 2. Зависимость концентрации Mg от pH суспензии; расчётные данные для брусита (1) и клиноэнстатита (2); экспериментальные данные, продолжительность взаимодействия в течение 24 час. (+) и 30 сут. (o).

Результаты термодинамического моделирования показали, что участкам II соответствует образование брусита Mg(OH)₂ (серия A1) и метасиликата магния (серия A30). На участках I экспериментальные зависимости отличаются от расчётных. Можно предположить, что скорость перехода магния в раствор

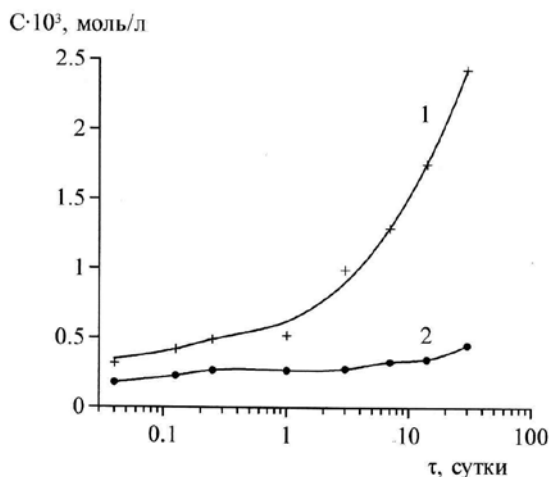


Рис. 3. Кинетические кривые растворения компонентов метасерпентина MgO (1) и SiO₂ (2).

низкая, и в экспериментальных условиях системы неравновесны. Соответствие количества щелочного компонента в точке эквивалентности содержанию MgO в исходном метасерпентине свидетельствует о протекании реакции нейтрализации не только в растворе, но и на поверхности твёрдой фазы.

Кинетика растворения имеет существенные отличия для магния и кремния (рис. 3), что приводит к изменению их соотношения через 30 сут. взаимодействия. С увеличением времени взаимодействия скорость растворения SiO₂ становится в несколько раз меньше скорости растворения магниезального компонента, при этом молярное соотношение MgO/SiO₂ в активной фазе приближается к значению ~ 1.2, в то время как в исходной активной фазе оно составляет 1.5. Таким образом, данные о выщелачивании подтвердили вывод, сделанный из сопоставления результатов потенциометрического титрования

и термодинамического моделирования: с течением времени в качестве продукта гидратации метасерпентина образуется соединение, состав которого близок к MgO·SiO₂, соответствующему метасиликату магния.

Гидратация метасерпентина в стеснённых условиях. При изучении гидратации в стеснённых условиях определить концентрацию раствора, равновесную с твёрдой фазой, не представляется возможным. Об изменении состава продуктов гидратации судили по результатам ДТА и текстуре поверхности частиц метасерпентина. Исследования выполнены для термоактивированного сунгулита.

Термоактивированные серпентиновые минералы обладают вяжущими свойствами [1, 2]. Прочностные характеристики вяжущей композиции на основе магниезально-силикатного реагента и воды определяли по стандартной методике с применением малых образцов. Установлено, что обожжённый сунгулит при смешении с водой образует пластичную массу наподобие глины. Водопотребность порошка для получения пластичной массы составила Ж/Т = 0.42, что соответствует условиям нормальной густоты цементного теста.

Проведены две серии экспериментов. Для образцов К-1, К-2, К-3 тонкость помола метасунгулита характеризуется остатком на сите № 008 20 масс. %, $S_{уд} = 18.54 \text{ м}^2/\text{г}$ (серия Б1). Известно, что качество цементного теста при дополнительном помоле после обжига несколько улучшается [5], поэтому для образцов К-4, К-5, К-6 минерал измельчили в шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 008, $S_{уд} = 30.05 \text{ м}^2/\text{г}$ (серия Б2).

В течение первых семи суток отформованные образцы твердели при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ и относительной влажности 90-95 %. Затем часть образцов помещали в воду (образцы К-2, К-5) и раствор, содержащий ТМ (К-3, К-6), температура хранения – 20°C . Для образца К-3 концентрация $\text{Cu} = 25.9 \text{ мг/л}$, $\text{Ni} = 255 \text{ мг/л}$, для К-6 $\text{Cu} = 24.0 \text{ мг/л}$, $\text{Ni} = 25.4 \text{ мг/л}$. Условия твердения выбраны исходя из возможных вариантов очистки воды с применением гранулированного реагента.

Общей тенденцией для всех образцов является повышение прочности с увеличением продолжительности твердения (табл. 2). Заметное влияние на прочностные характеристики оказывают условия твердения, самая низкая прочность отмечается для образцов, твердеющих в растворе ТМ, самая высокая – при хранении во влажных условиях. Это свидетельствует о возможном выщелачивании продукта гидратации метасерпентина. Прочность образцов серии Б2 закономерно больше, чем серии Б1 из-за большей удельной поверхности материала.

Таблица 2. Изменение прочности образцов метасунгулита от срока и условий хранения образцов.

Маркировка образцов	Условия твердения	Прочность при сжатии через...сут, МПа							
		7	14	28	40	60	80	100	200
К-1	вл. среда	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1
К-2	вода	0.6	0.7	-	0.7	0.8	0.9	1.0	0.9
К-3	раствор	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
К-4	вл. среда	2.9	4.4	4.6	5.0	5.2	5.6	5.7	5.4
К-5	вода	2.9	3.2	3.5	3.9	4.2	4.6	4.6	4.6
К-6	раствор	2.9	2.8	3.4	3.6	4.1	4.0	4.2	3.9

Микроизображения частиц метасунгулита после твердения в течение 100 сут. представлены на рис. 4. Частицы из образца серии Б1 (рис. 4а) покрыты рыхлым, неоднородным слоем отдельных чешуек новой фазы. Её образование происходит не на всех частицах метасунгулита. Все образцы материала серии Б2 покрыты равномерным однородным слоем новообразований (рис. 4б), что свидетельствует об их большей реакционной способности и соответствует соотношению прочностных характеристик образцов с разной степенью измельчения.

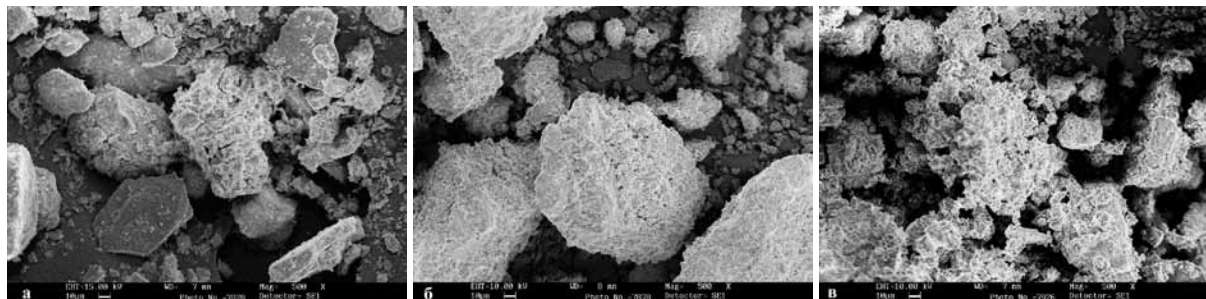


Рис. 4. Микроизображения частиц метасунгулита после твердения в течение 100 сут. Малая удельная поверхность метасунгулита, твердение во влажных условиях (а); высокая удельная поверхность, твердение во влажных условиях (б) и в растворе (в)

Судя по прочности образцов, наиболее интенсивно процесс растворения метасунгулита происходит в образцах, которые взаимодействовали с кислым раствором ТМ. На рис. 4в представлены микроизображения частиц из соответствующего образца. Следует отметить сильно разрыхлённую структуру гранулированного материала, наблюдается уменьшение его плотности. В результате растворения продуктов гидратации магниезильно-силикатного реагента происходит изменение морфологии частиц термоактивированного сунгулита. На рис. 4б видно, что в материале образца после твердения во влажных условиях присутствуют округлые частицы, текстура поверхности сглаженная, как будто оплавленная. В образце,

который хранился в растворе, наблюдается более чёткая огранка частиц как результат преимущественного растворения по наиболее активным участкам – рёбрам микроблоков. Описанные процессы приводят к снижению прочности образцов, твердение которых происходило в агрессивной среде раствора тяжёлых металлов, по сравнению с образцами, хранившихся во влажных условиях или в воде.

Данные термического анализа позволяют судить о составе новообразований. На кривой ДТА метасунгулита (рис. 5) проявляется только один вторичный экзотермический эффект образования форстерита, т.к. разрушение кристаллической решётки и удаление OH^- групп, наблюдаемые при термообработке серпентиновых минералов [4], уже произошли при получении метасунгулита.

В отличие от исходного метасунгулита, на термограммах образцов серии Б1, полученных после твердения во влажных условиях в течение 7-40 сут., отмечаются дополнительные эндотермические эффекты: при температуре 110-120 °С, соответствующий удалению физически связанной воды, и при температурах 470-485 °С и 570 °С, соответствующие процессу термолитиза гидроксидов магния и кальция (рис. 5, табл. 3). С увеличением продолжительности хранения на кривых ДТА происходит слияние эндотермических эффектов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также смещение суммарного эффекта в сторону более низких температур 495-550 °С (рис. 5). Потеря массы, соответствующая содержанию гидроксида магния в образце, определённая по кривой ТГ в интервале температур 480-550 °С, для 100-суточных образцов составляет, масс. %,

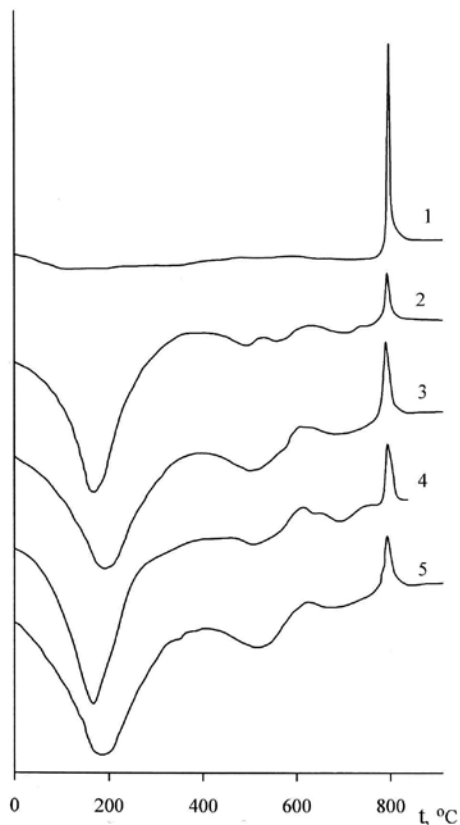


Рис. 5. Кривые ДТА исходного метасунгулита (1), образцов К-1 (2, 3) К-2 (4) и К-3 (5); продолжительность твердения 40 сут. (2) и 100 сут. (3-5).

1.9 (влажные условия), 1.8 (вода) и 1.5 (раствор ТМ) (табл. 3). Следовательно, наблюдается выщелачивание гидратированной фазы. Вымывание магнезия происходит быстрее при взаимодействии с кислым раствором солей ТМ, чем с водой, что подтверждает результаты микроморфологических исследований.

Результаты ДТА для образцов серии Б2 показали их большую реакционную способность, поскольку уже на малых сроках твердения на кривых ДТА происходит слияние и смещение эндотермических эффектов гидроксидов магнезия и кальция, а содержание $Mg(OH)_2$, установленное по потерям массы в интервале 480-510 °С, больше, чем в образцах серии Б1 (табл. 3). Для образцов серии Б2 наблюдается тот же процесс выщелачивания гидроксида магнезия, что и для образцов серии Б1.

На термограммах сунгулита присутствует экзотермический эффект при температуре 790 °С, который соответствует образованию вторичного минерала – форстерита. Изменение интенсивности данного экзотермического эффекта в зависимости от продолжительности и условий твердения свидетельствует о протекании процессов трансформации гидратированной активной фазы, влияющих на содержание магнезиально-силикатной фазы, образующей форстерит при температуре 750-800 °С. Выполнена оценка количества форстерита, образовавшегося в результате термообработки гидратированных образцов, относительно негидратированного сунгулитового вяжущего, интенсивность экзотермического пика которого принята за единицу.

В образцах, хранившихся во влажных условиях, относительное количество образовавшегося форстерита увеличивается от 0.22 (14 сут.) до 0.37 (100 сут.) (серия Б1) и от 0.42 (14 сут.) до 0.47 (100 сут.) (серия Б2). При твердении в растворах данный показатель ниже: для 100-суточных образцов серии Б1 он составляет 0.28 (вода) и 0.25 (раствор ТМ), серии Б2 – 0.35 независимо от вида раствора. Из представленных данных видно, что наблюдается не только выщелачивание компонентов метасерпентина в избыток раствора, но и (при твердении во влажных условиях) трансформация твёрдой фазы с участием только физически связанной воды.

Таблица. 3. Данные термического анализа образцов в пересчёте на прокаленный остаток.

Образец	Δm, масс. %				
	40 сут.			100 сут.	
Серия 1					
Температура	110-130 °С	485-495 °С	570 °С	110-130 °С	480-550 °С
К-1, вл. усл.	21.5	0.8	0.8	12.8	1.9
К-2, вода	34.4	1.7	0.7	19.0	1.8
К-3, раствор	33.7	1.9	0.8	10.1	1.5
Серия 2					
Температура	120-130 °С	480-510 °С	-	120-130 °С	480-510 °С
К-4, вл. усл.	21.0	4.5	-	25.0	3.0
К-5, вода	23.0	3.2		34.7	2.7
К-6, раствор	25.6	3.0		37.0	2.5

На основании результатов исследования гидратации метасерпентина можно выделить две стадии его твердения. На первой продолжительностью 1 сут. при добавлении к метасерпентину воды происходит разупорядочивание его компонентов, их практически конгруэнтное частичное растворение и одновременное образование гидроксида магнезия в твёрдой фазе. На второй стадии твёрдая фаза трансформируется в сторону образования силиката магнезия, обуславливающего прочность вяжущего.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект 10-05-98804 р_север_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Будников П.П., Мchedлов-Петросян О.П. Проявление гидравлических вяжущих свойств у обожжённого серпентинита // Докл. АН. 1950. Т. 73. № 3. С. 539-540.
- Гуревич Б.И. Вяжущее из хвостов обогатительной фабрики комбината «Печенганикель» // Химия и технология переработки силикатного сырья. Л: Наука, 1975. С. 43-45.
- Кременецкая И.П., Корытная О.П., Васильева Т.Н. Реагент для иммобилизации тяжёлых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 4. С. 33-40.
- Минералы: Справочник. Т. 4. Вып. 1 / Ред. Ф.В. Чухров. М.: Наука, 1992.
- Мchedлов-Петросян О.П. Серпентинитовый цемент. М.: Гос. изд-во лит-ры по стройматериалам, 1956. С. 153-166.

6. О процессе форстеритообразования при нагревании дунита / П.П. Будников и др. // Журнал прикладной химии. 1967. № 6. С. 1369.
7. Патент 2136608 РФ, МПК6 С 02 F 1/62, 1/28, 1/66. Способ очистки воды открытых водоёмов от закисления и ионов тяжёлых металлов / Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н. и др. № 98106699/25; заявл. 09.04.98; опубл. 10.09.99; бюлл. № 25.
8. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Ред. Л.Г. Шпынова. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1981. 160 с.
9. Шваров Ю.В. Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, представляемых WINDOWS // Геохимия. 2008. № 8. С. 898-903.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД ГОРНО-ПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА И КЕРАМИКИ

Лашук В.В.¹, Суворова О.В.¹, Макаров Д.В.², Бокарева В.А.¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, laschuk@chemy.kolasc.net.ru

² Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,
Апатиты, makarov@inep.kolasc.net.ru

ANALYSIS OF THE ORE ENRICHMENT WASTES OF THE MURMANSK REGION MINING COMPLEX AS THERMAL-CHEMICAL RAW MATERIALS FOR THE GLASS AND CERAMICS PRODUCTION

Laschuk V.V.¹, Suvorova O.V.¹, Makarov D.V.², Bokareva V.A.¹

¹ Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity, laschuk@chemy.kolasc.net.ru

² Institute of the Industrial North Ecology Problems KSC RAS,
Apatity, makarov@inep.kolasc.net.ru

Studying the mineral and granulite composition of the ore enrichment wastes and special technological research have provided detecting optimal compositions of the blends fit for the production of the decorative glass, foam-glass-crystalline heat insulation material, building ceramics, materials and goods.

Территория Мурманской обл. приурочена к северо-восточной окраине Балтийского щита, характеризуется сложной историей формирования земной коры и как следствие большим разнообразием рудных и неметаллических полезных ископаемых [1, 2].

В существующей классификации неметаллических полезных ископаемых индустриальные минералы и горные породы занимают особое место как термохимическое (горнотехническое) сырьё [15]. Эта группа включает подгруппы флюсов и плавней, сырья для производства огнеупоров, керамики, стекла и силикатных изделий. Потенциальным источником термохимического сырья Мурманской обл. могут быть не только минеральные концентраты, но и отходы их обогащения, которые производят предприятия горно-промышленного комплекса: ОАО «Апатит», ОАО «Кольская ГМК», ОАО «ОЛКОН», ОАО «Ковдорский ГОК», ОАО «Ковдорслюда» и ОАО «Севредмет». Отходы обогащения руд Кольского горно-промышленного комплекса складываются в хвостохранилищах, которые нужно рассматривать как техногенные месторождения минерального сырья [8, 27]. Использование техногенного сырья (ТС) для производства строительных материалов позволит частично удовлетворить потребности стройиндустрии Мурманской обл., сократить площади хвостохранилищ и вредное воздействие техногенных образований на окружающую среду.

В.Н. Макаров совместно с коллегами установил причины, сдерживающие переработку ТС – природная и техногенная неоднородности различных уровней, обуславливающие непостоянство состава и свойств, наличие нехарактерных для первичного сырья минералов-примесей [11]. На основе детальных исследований формирования физико-химических свойств отходов горнопромышленного комплекса и их неоднородности школой В.Н. Макарова разработаны принципы определения областей возможного использования отходов,

технические требования и технологические решения управления качеством ТС, в ряде случаев – параметрами технологического процесса для получения эффективных строительных материалов [3, 5].

Характеристика месторождений, целевых продуктов добычи и отходов обогащения руд горнопромышленного комплекса Мурманской обл. приведена в табл. 1. Качество термохимического сырья определяется условиями образования ассоциаций (формаций) горных пород. Индустриальные минералы генетически связаны с кислыми (гнейсами кольско-беломорского комплекса, железистыми кварцитами и гнейсами Оленегорского зеленокаменного пояса), щелочными (оливинитами, пироксенитами, нефелиновыми сиенитами и карбонатитами Ковдорского комплекса, нефелиновыми сиенитами Хибинского и Ловозёрского массивов), основными и ультраосновными (габбро-верлитами массивов Печенгского рудного поля) горными породами.

Отходы обогащения руд представлены преимущественно хвостами флотации в виде материала тонкого помола. Исключение составляет материал крупного дробления, который образуется после обогащения керамических пегматитов рудника Чалмозеро и сухой сепарации флогопита рудника Ковдор на горно-обогатительных предприятиях ОАО «Ковдорслюда». Отходы обогащения пегматитов месторождения керамических пегматитов Куруваара отличаются однородностью и чистотой, поэтому служат промышленным эталоном для оценки качества микроклина, плагиоклаза и кварца.

В отходах обогащения печенгских медно-никелевых руд преобладают пироксены (диопсид) и хлориты, второстепенные компоненты – амфиболы (кумингтонит, актинолит) и полевые шпаты (плагиоклазы, реже калиевый полевой шпат). В отходах обогащения хибинских апатит-нефелиновых и ловозёрских редкометалльных руд преобладает нефелин. В хибинских отходах второстепенными являются эгирин и полевой шпат (микроклин-пертит), в ловозёрских – полевой шпат и эгирин. В отходах ковдорских комплексных апатит-железородных и флогопит-вермикулитовых руд присутствует кальцит. В хвостах обогащения рудника Железный ОАО «Ковдорский ГОК» кроме кальцита преобладают форстерит и апатит. Хвосты обогащения рудника Ковдор ОАО «Ковдорслюда» наряду с кальцитом содержат оливин, диопсид, а также второстепенные минералы – мелилит и слюды (флогопит, вермикулит). Отходы обогащения оленегорских железных руд и ёнских керамических пегматитов содержат минералы, характерные для горных пород кислого состава. В отходах ОАО «ОЛКОН» преобладающие минералы по степени важности распределяются в следующей последовательности: кварц → плагиоклаз → калишпат; в отходах рудника «Чалмозеро» ОАО «Амфиболит»: микроклин → кварц → плагиоклаз. Таким образом, по минеральному составу условно можно выделить четыре группы ТС: печенгское – хлорит-пироксеновое «базальтовое», хибинское и ловозёрское – соответственно, нефелиновое и полевошпат-нефелиновое, ковдорское оливин-пироксен-кальцитовое; оленегорское и ёнское – соответственно, плагиоклаз-кварцевое и кварц-микроклиновое. Минеральные ассоциации ТС включают силикаты (алюмосиликаты: полевые шпаты, нефелин, в меньшей степени – слюды, оливин, пироксены, амфиболы), оксиды (кварц, в меньшей степени – магнетит, титанит, бадделит) и карбонаты (кальцит).

Химический состав минеральных ассоциаций ТС при высокой степени его очистки от рудных компонентов может практически не отличаться от состава вмещающих горных пород. Дроблёный материал отходов обогащения руд по химическому составу можно разделить на следующие классы: основные и ультраосновные (хвостохранилища ОАО «Ковдорский ГОК» и «Ковдорслюда»), основные (хвостохранилище обогатительной фабрики ОАО «Печенганикель»), средние (хвостохранилища ОАО «Апатит» и «Севредмет») и кислые (хвостохранилище ОАО «ОЛКОН»).

Техногенное сырьё содержит светлоокрашенные (лейкократовые: кварц, полевые шпаты, нефелин, кальцит) и тёмноцветные (меланократовые: оливин, пироксены, слюды, титанит, эвдиалит, гематит) минералы. Окраску стекла и керамических материалов можно изменять, добавляя в лейкократовую шихту небольшое количество тёмноцветных минералов.

По температуре плавления выделяются следующие группы индустриальных минералов горнопромышленного комплекса Мурманской обл.: низкоплавкие – микроклин, нефелин, эгирин, вермикулит, λ -кварц (800-1200 °С), среднеплавкие – титанит, эвдиалит, диопсид, оливин, мусковит, β -кварц (1200-1600 °С), тугоплавкие – анортит, флогопит (1600-2000 °С), весьма тугоплавкие – бадделит (> 2000 °С). Теоретической основой разработки новых видов стекла и керамических материалов из ТС послужили результаты исследований в области экспериментальной петрологии [28].

Исследования технологических показателей силикатных расплавов, включающих минеральные концентраты и отходы обогащения руд, позволили установить области оптимальных составов и параметры режимов для получения стекла и керамических материалов необходимого качества [4, 6, 7, 13, 14, 26, 29].

Таблица 1. Месторождения, целевые продукты и минеральный состав отходов обогащения руд горно-промышленного комплекса Мурманской обл.

Месторождения						
Печенгские медно-никелевые	Хибинские апатит-нефелиновые	Ловозёрские редкометалльные	Ковдорские комплексные		Ёнские керамических пегматитов	Оленегорские железородные
			апатит-магнетитовое	флогопитовое		
Формация петрографическая (возраст) по «Геология рудных районов...», 2002 [2]						
Дифференцированные метаморфизованные массивы габбро-верлитов Печенгской структуры (1980-1900 млн. лет)	Рудный магматический ийолит-уртитовый комплекс Хибинского массива (360-370 млн. лет)	Магматический комплекс расслоенных апатитовых нефелиновых сиенитов (луайриты, фойайиты, уртиты); (360 млн. лет)	Магматические тела метасоматических щелочных и карбонатитовых пород в Ковдорском массиве (380 млн. лет)	Диопсид-флогопит-оливиновый пегматит в оливинитовом теле Ковдорского массива (370 млн. лет)	Жилы пегматитов (1750-1850 млн. лет) в гранито-гнейсах кольско-беломорского комплекса	Метаморфические железистые кварциты (2750-2770 млн. лет)
Предприятия						
ОАО «Кольская ГМК»	ОАО «Апатит»	ОАО «Севсредмет»	ОАО «Ковдорский ГОК»	ОАО «Ковдорслюда	ОАО «ОЛКОН»	
Продукты обогащения по [1]						
Концентрат рудных минералов: сульфиды и оксиды	Апатитовый, нефелиновый, эгириновый, титановый, титаномагнетитовый концентраты	Лопаритовый (Ta, Nb, REE, Ti), апатитовый (P ₂ O ₅), эвдиалитовый (ZrO ₂), эгириновый и нефелиноволевошатовый (80%) концентраты	Магнетитовый, апатитовый и бадделеитовый концентраты	Вермикулитовый концентрат, оливиновый продукт и слюда флогопит, молотые слюды для перламутровых пигментов	Микроклиновый, кварцевый, кварц-полевошатовый концентрат, примеси: гнейсы, амфиболиты, биотит	Магнетитовый концентрат и щебень из вскрышных пород
Минеральный состав отходов обогащения руд, масс.%						
Диопсид ~ 30-40 биотит+хлорит ~ 20-30 амфиболы (кумингтонит, актинолит) ~ 10-20 полевой шпат ~ 10-20 эпидот ~ 5-10 серпентин ~ 5-10 рудные (сульфиды, титано-магнетит) ~ 0-2. (Минеральный состав по Макарову, Лашуку, 2007 [12])	Нефелин – 60-70, авгит+эгирин – 8-15, полевой шпат – 6-9, апатит – 5-10, слюды+гидрослюда ~ 1-10, титанит+титаномагнетит+ильменит – 1-5 (Минеральный состав по Лашуку и др. 2007 [10])	Нефелин – 40-70, K-Na полевые шпаты – 15-40 эгирин – 10-20 апатит – 0-2 лопарит 0.5-1.5 прочие 1.5-3.0 (Минеральный состав по Ракаеву и др., 2007 [25])	Карбонаты – 30-40, форстерит – 25-35, апатит – 20-30, магнетит – 0-2, другие – 2-8	Карбонаты – 35-45, диопсид+оливин – 25-30, мелилит 9-13, слюды 6-8, магнетит – 4-8, апатит – 5-7, цеолиты – 0-2. (Минеральный состав по Лашуку и др., 2008 [16])	Микроклин ~ 40-50, кварц ~ 30-40 примеси: биотит ~ 5-10, магнетит и ортит, олигоклаз ~ 10-20	Кварц - 40-50, плагиоклазы – 30-40; микроклин – 10-30, примеси: слюды, амфиболы, гранат, магнетит

Ранее математически описаны взаимосвязи состава ТС и ряда важнейших технологических свойств: температуры ликвидуса, вязкости при заданной температуре, растворимости в расплаве компонентов, инициирующих ликвацию, химической стойкости получаемых материалов. Это позволяет оперативно регулировать технологические параметры и организовать управление процессами варки, осветления и выработки расплавов и отжига готовых изделий при получении высокосортного минерального волокна, стёкол, стеклокристаллических и керамических материалов, в т.ч. со специальными свойствами (декоративных, кислото- и щёлочестойких, термостойких и др.).

Практическим результатом проведённых исследований стало получение декоративных стёкол и стеклокристаллических материалов, пеностеклокристаллического теплоизоляционного материала, керамических материалов, конструкционных материалов и изделий из них с использованием отходов и побочных продуктов [17-24].

Сырьём для производства *декоративных стёкол и стеклокристаллического материала* послужили ковдорские карбонатиты (из вскрыши рудника Железный), отходы керамических пегматитов (микроклин, плагиопегматит, кварц), а также стеклобой и некоторые побочные продукты обогащения минерального сырья, например, получаемые из хвостов апатитовой флотации нефелиновый, эгириновый и титанитовый концентраты. Установлено, что нефелиновый концентрат позволяет полностью заменить такие первичные сырьевые компоненты, как сода и глинозём, сократить расход кварцевых песков. Эгириновый концентрат может найти применение в производстве глазурей, стёкол и стеклокристаллических материалов. Этому способствует высокое содержание щелочей и соответственно низкие температура плавления и вязкость расплава. На основе эгиринового концентрата разработано чёрное стекло, обладающее не только декоративными свойствами, но и высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам, а также повышенной термостойкостью. С использованием титанитового концентрата разработаны многоцветное каменное литьё, стекло и стеклокристаллические материалы, обладающие уникальной декоративностью и широкой цветовой гаммой. Полученные материалы пригодны для выработки стекольного производства всеми методами, включая выдувание.

Пеностеклокристаллический теплоизоляционный материал получен из шихты, включающей стеклобой и нефелиновый компонент (отходы обогащения апатит-нефелиновых руд), кварц и газообразователь (мел, сажа или графит). В разработанном материале используется тонкодисперсная, наиболее экологически опасная часть отвалных продуктов горнопромышленного комплекса. Рассмотрена возможность использования в качестве компонента сырья стеклообразных продуктов, получаемых при сжигании городского мусора.

Сырьём для производства *керамических материалов* послужили отходы обогащения железистых кварцитов или хвостов обогащения слюды-мусковита, стеклобой и нефелиновый продукт (нефелин или хвосты обогащения апатит-нефелиновых руд). Сырьевую смесь формовали прессованием при удельном давлении 20 МПа, сушили при температуре 105-120 °С и обжигали при температуре 900-1000 °С. Проведено изучение возможности получения строительной керамики на основе отходов обогащения флогопит-вермикулитовых руд.

Конструкционные материалы и изделия из них получены с использованием отходов и побочных продуктов. Для изготовления конструкционного материала с повышенной стойкостью к химическому и абразивному износу разработана керамическая масса. В качестве сырья использовался эгириновый концентрат, обожжённый глинозём, минерализатор и жидкое стекло. Глинозём в керамической массе играет роль наполнителя и придаёт готовому материалу высокую абразивную стойкость и механическую прочность. Эгириновый концентрат служит основным спекающим компонентом, обеспечивающим плотную монолитную структуру обожжённого изделия, высокую прочность и химическую стойкость. Использование в качестве минерализатора различных смесей вторичных продуктов горно-обогатительной промышленности: кварцевого песка или других богатых кремнезёмом продуктов – позволяет получить керамическую массу, однородную по физико-химическим свойствам, включая коэффициент температурного расширения [9]. Для обеспечения прочности отпрессованного изделия-сырца в составе керамической массы использовали жидкое стекло, связывающее для сухих компонентов массы и переходящее в состав стеклофазы при обжиге.

На основе разработанной керамической массы и установленных технологических параметров процесса изготовлен ряд технических изделий. Для ОАО «Коворский ГОК» разработана футеровка лопастей химического реактора, используемого в процессе химической очистки бадделейтового концентрата, для ОАО «Апатит» – футеровка мешалки, установленной в химическом реакторе для вскрытия сфена, для защиты её металлических конструкций от воздействия абразивной пульпы. Керамические изделия показали

высокую стойкость в концентрированных растворах серной кислоты при повышенных температурах и в условиях абразивного износа.

Выводы. 1. Доступность и невысокая стоимость ТС является благоприятным условием для организации производства изделий из стекла и керамики, т. к. не требует сложного оборудования, а для выпуска крупных партий могут быть использованы промышленные плавильные и любые отжиговые печи. С началом эксплуатации Штокманского газоконденсатного месторождения на шельфе Баренцева моря перспективность этой отрасли стройиндустрии значительно возрастёт в связи с удешевлением использования газопламенных горелок. Это наиболее простой и экономичный способ производства стекла и керамических изделий на предприятиях малого и среднего бизнеса.

2. Использование отходов обогащения руд в качестве ТС для производства строительной керамики позволит сократить их количество и снизить техногенную нагрузку хвостохранилищ горно-обогатительных предприятий на прилегающие к ним территории.

3. Разработан дешёвый и эффективный пеностеклокристаллический теплоизоляционный материал, который может использоваться как при новом строительстве, так и при реконструкции существующих зданий. Это актуально в связи с возросшими требованиями к теплозащите промышленных и гражданских сооружений.

4. Разработаны конструкционные материалы и изделия, обладающие высокой химической и абразивной устойчивостью. Их применение в различных отраслях промышленности для аппаратного оформления процессов позволит частично заменить дорогостоящую специальную керамику – компоненты керамических масс на основе техногенного сырья доступны, экологически безопасны, а изделия из них не будут загрязнять продукты переработки (пульпы, растворы и т.п.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавриленко Б.В. Кладовые недр Кольского края. Апатиты: Изд-во «Апатит-Медиа», 2004. 93 с.
2. Геология рудных районов Мурманской области / Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В. и др. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 359 с.
3. Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья. Апатиты: Изд-во «Вектор», 2007. 140 с.
4. Декоративные стекла из вторичного сырья / Макаров В.Н., Скиба В.И., Макарова И.В. и др. // Стекло и керамика. 1998. № 8. С. 22-24.
5. Использование горнопромышленных отходов как сырья для производства строительных и технических материалов / Макаров В.Н., Гуревич Б.И., Кременецкая И.П. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. № 2. С. 183-187.
6. Использование техногенного сырья Мурманской области в производстве стекла и керамики / Суворова О.В., Мелконян Р.Г., Макарова И.В. и др. // Техника и технология силикатов. 2010. Т. 17. № 3. С. 23-29.
7. Исследование плавкости в системе альбит – эгирин – пентаоксодисиликат натрия – кварц / Макаров В.Н., Кулькова Н.М., Макаров Д.В. и др. // Вестник МГТУ. 2003. Т. 6. № 1. С. 145-148.
8. Каменев Е.А. Проект классификации техногенных минеральных ресурсов // Плаксинские чтения. Ч. 2. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2007. С. 351-357.
9. Кислото- и абразивостойкая керамика с использованием вторичных продуктов горнопромышленного комплекса / Макаров В.Н., Суворова О.В., Захарченко А.Н. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 10. С. 41-44.
10. Комплексная геоэкологическая характеристика отходов обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений / Лашук В.В., Мельник Н.А., Нестеров Д.П. и др. // Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья. Апатиты: Изд-во «Вектор», 2007. С. 78-94.
11. Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1998. Ч. 1, 125 с.; ч. 2, 146 с.
12. Макаров В.Н., Лашук В.В. Горнопромышленные отходы как сырье для производства строительного щебня. Апатиты: Изд-во «Вектор», 2007. 162 с.
13. Макаров В.Н., Суворова О.В. Влияние химического и минерального состава шихты на вязкость расплава базальтового состава // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1417-1422.
14. Математическое описание некоторых свойств расплавов базальтового состава / Калинин В.Т., Макаров В.Н., Суворова О.В. и др. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1998. 105 с.
15. Неметаллические полезные ископаемые СССР. Справочное пособие / Ред. В.П. Петров. М.: Недра, 1984. 407 с.

16. Особенности гранулометрического и минерального составов, инженерно-геологических и радиационно-гигиенических свойств лежалых хвостов вермикулитовой обогатительной фабрики ОАО «Ковдорслюда» / Лашук В.В., Мельник Н.А., Суворова О.В. и др. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Ч. 2. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. С. 163-167.
17. Патент РФ № 2033398. Декоративное каменное литьё и шихта для декоративного каменного литья / Макаров В.Н., Кожина И.С. 1995. Бюлл. № 11.
18. Патент РФ № 2049746. Чёрное стекло / Макаров В.Н., Локшин Э.П., Суворова О.В. 1995. Бюлл. № 34.
19. Патент РФ № 2100301. Авантюриновое стекло / Макаров В.Н., Суворова О.В. 1997. Бюлл. № 36.
20. Патент РФ № 2101240. Декоративный стеклокристаллический материал / Макаров В.Н., Суворова О.В., Васильева Н.Я. 1998. Бюлл. № 1.
21. Патент РФ № 2151751. Декоративное стекло / Макаров В.Н., Суворова О.В., Макаров Д.В. и др. 2000. Бюлл. № 18.
22. Патент РФ № 2203246. Керамическая масса / Макаров В.Н., Локшин Э.П., Захарченко А.Н. и др. 2003. Бюлл. № 12.
23. Патент РФ № 2230047. Керамическая масса для изготовления стеновых кирпичных изделий / Калинин В.Т., Макаров В.Н., Суворова О.В. и др. 2004. Бюлл. № 16.
24. Патент РФ № 2246457. Шихта для получения пеностеклового облицовочного материала / Калинин В.Т., Макаров В.Н., Суворова О.В. и др. 2005. Бюлл. № 5.
25. Получение нефелинового концентрата из отвальных хвостов обогатительных фабрик Ловозёрского ГОКа / Ракаев А.И., Черноусенко Е.В., Рухленко Е.Д. и др. // Обогащение руд. 2007. № 1. С. 8-11.
26. Программирование и автоматизация расчёта технологических параметров получения силикатных материалов / Макаров В.Н., Макарова И.В., Суворова О.В. и др. // Стекло и керамика. 2002. № 3. С. 6-9.
27. Сохранение и освоение техногенных месторождений Кольского горно-промышленного комплекса для расширения минерально-сырьевой базы региона / Мельников Н.Н. и др. // Горный журнал. 2010. № 9. С. 88-92.
28. Справочник физических констант горных пород / Ред. С. Кларк. М.: Мир, 1969. 543 с.
29. Суворова О.В., Макаров Д.В., Плетнёва В.Е. Получение керамических материалов на основе хвостов обогащения вермикулитовых и апатит-нефелиновых руд // Стекло и керамика. 2009. № 7. С. 22-24.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ГЕОТЕХНОЛОГИЯХ

Мазухина С.И., Макаров Д.В., Светлов А.В., Маслобоев В.А.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, mazukhina@inep.ksc.ru

MODELING OF CU-CEMENTING PROCESSES IN PHYSICAL-CHEMICAL TECHNOLOGIES

Mazukhina S.I., Makarov D.V., Svetlov A.V., Masloboev V.A.

Institute of the Industrial North Ecology Problems KSC RAS, Apatity, mazukhina@inep.ksc.ru

Using the «Selektor» programming complex, modeling of Cu-cementing processes in system Fe-solution CuSO_4 has been implemented. It has been defined, that an increase in the degree of interrelation with the atmosphere affects the Cu extraction in the metal phase, since oxygen provides the Cu dissolving and Fe corrosion. Fe^{3+} ions affect the Cu extraction as well.

Забалансовые руды на отработанных и разрабатываемых месторождениях, вскрышные породы и отходы (хвосты) обогатительных фабрик являются крупным сырьевым источником, но с другой стороны, это – объекты чрезвычайной экологической опасности. Перспективно использование отходов и оставшихся в недрах руд как источников цветных металлов с попутным снижением нагрузки на окружающую среду [2-5]. Имеется много относительно маломощных месторождений цветных металлов со сложной горно-геологической характеристикой, разработка которых традиционными системами горных работ экономически нецелесообразна. Такие месторождения характеризуются либо повышенной окисленностью рудных минералов, либо низким содержанием полезных компонентов, трудной обогатимостью руд и т. д. [2-4].

Для переработки подобного техногенного и природного сырья перспективны методы подземного и кучного выщелачивания (физико-химические геотехнологии). В последние десятилетия эти виды техно-

логических процессов интенсифицируют за счёт применения микробиологического окисления сульфидных минералов. Наиболее развиты в промышленных масштабах физико-химические геотехнологии производства меди, урана, золота [2, 4]. Подземное выщелачивание медных руд как естественный процесс наблюдается на большинстве колчеданных месторождений [2, 3]. В результате циркуляции рудничных вод через трещины в руде и породе происходят окисление и растворение пирита и сульфидов меди. Особенно интенсивно выщелачивание протекает в период эндогенных пожаров. В настоящее время мировая практика кучного и подземного выщелачивания медных руд насчитывает десятки участков, производящих до нескольких сот тысяч тонн меди в год (в США более 300 тыс. т) [4].

Технология гидрометаллургического извлечения цветных металлов при подземном, кучном и чановом выщелачивании базируется на одних и тех же реакциях взаимодействия рудных минералов с растворителем (сернокислыми растворами). Первая технологическая операция – перевод металлов в раствор. После этого он освобождается от взвеси в отстойнике и поступает в отделение, где из него методами цементации, экстракции или электролиза извлекается металл. После соответствующей корректировки химического состава раствор направляется в оборот для использования при выщелачивании или сбрасывается в отвал [2-4].

По данным Б.Д. Халезова, цементация на железе – самый распространённый способ извлечения меди при небольших масштабах производства из слабо концентрированных сульфатных растворов, что актуально при переработке отходов и руд маломощных месторождений [3]. Цементация – самопроизвольный электрохимический процесс, заключающийся в восстановлении металла (окислителя), имеющего более положительный электродный потенциал, металлом с отрицательным потенциалом [1]. Основной реакцией цементации меди является процесс:



Наряду с (1) возможны следующие электрохимические реакции:



Эти процессы увеличивают расход железа.

Кроме (2, 3) вероятны нежелательные реакции с участием металлической меди, когда в роли окислителей выступают ионы трёхвалентного железа и растворённый кислород:



Процессы (4, 5) снижают показатели восстановления меди. Необходимо также учитывать реакцию диспропорционирования с образованием ионов одновалентной меди, коррозию железа под действием кислорода, образование оксидов и гидроксидов железа с пассивацией поверхности металла и др. Исходя из вышесказанного, важнейшими параметрами процесса можно считать концентрацию серной кислоты, активность растворённого кислорода и ионов трёхвалентного железа. Для исследований цементации меди и других возможных процессов в системе Fe – CuSO₄ в различных условиях авторами выбран метод физико-химического моделирования с использованием программного комплекса «Селектор» в операционной системе Windows. На данном этапе выполнено моделирование:

1) химического равновесия в системе Fe – раствор CuSO₄ в зависимости от степени взаимодействия железа (ξ) с раствором (P=1 бар, T=298 К) при концентрации серной кислоты 0.01 моль/кг и в закрытой к атмосфере системе. Величину ξ варьировали от 5 до 2.5. Масса железа составляла $8.95 \cdot 10^{-5}$ моля, концентрация раствора CuSO₄ – $1.59 \cdot 10^{-3}$ моль/кг растворителя, масса раствора – 1.002 кг;

2) химического равновесия взаимодействия железа и раствора CuSO₄ в зависимости от степени открытости системы к атмосфере (ξ_1). Величину ξ_1 варьировали от 7 до 1, что соответствовало присутствию в системе от 10^{-7} до 0.1 кг атмосферы. Степень взаимодействия железа ξ фиксировали равной 3. Остальные параметры соответствовали первой модели. Обе модели могут описывать не только технологические процессы, но и процессы, идущие длительное время до достижения равновесия, например, при взаимодействии рудничных вод с различными стальными конструкциями и предметами;

3) технологического процесса взаимодействия железа и раствора CuSO₄ в цементаторе в динамическом режиме. Предполагалось, что в каждый последующий момент времени (в относительных единицах) раствор без меди выводился из цементатора, а в реактор поступала свежая порция (1.002 кг) медьсодержащего раствора с концентрацией меди $1.59 \cdot 10^{-3}$ моль/кг растворителя. За десять временных циклов во взаимодействие вступило

10^{-3} железа от исходной массы 8.95 моля. Рассматривали закрытую к атмосфере систему. Расчёты проведены при $P=1$ бар и $T=298$ К.

Результаты моделирования химического равновесия железо – раствор CuSO_4 в закрытой к атмосфере системе приведены на рис. 1, 2. Рисунок 1а иллюстрирует изменение величин водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от ξ . Как видно, с увеличением вступающего во взаимодействия количества железа наблюдается монотонный (в диапазоне значений $\xi=3.73$ -3), а затем резкий рост pH. На графике зависимости $Eh - \xi$ имеется три площадки (рис. 1 б), при этом с увеличением степени взаимодействия железа происходит переход от слабо окислительных к восстановительным условиям.

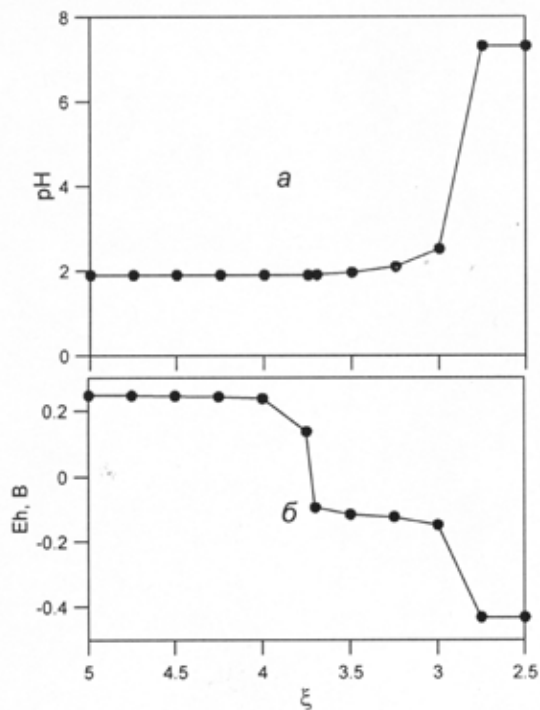


Рис. 1. Изменение pH (а) и Eh (б) закрытой к атмосфере системы Fe – CuSO_4 в зависимости от ξ .

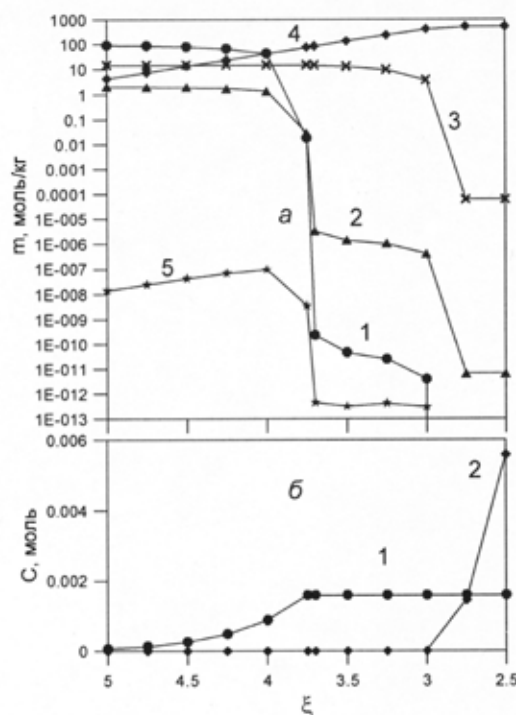


Рис. 2. Изменение состава раствора (а) и содержания твёрдых фаз (б) в закрытой к атмосфере системе Fe – CuSO_4 в зависимости от ξ . а) Концентрации: 1 – Cu^{2+} ; 2 – Cu^+ ; 3 – H^+ ; 4 – Fe^{2+} ; 5 – Fe^{3+} ; б) Содержания: 1 – Cu; 2 – Fe_3O_4 .

Подобный характер изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала связан с составом раствора, твёрдой и газовой фазы, что наглядно демонстрирует рис. 2. С увеличением количества вступающего во взаимодействие железа наблюдается резкое снижение концентрации ионов меди в растворе (рис. 2а, кривые 1 и 2). Этому отвечает выход на площадку содержания металлической меди в твёрдой фазе (рис. 2б, кривая 1). При малых концентрациях меди в растворе величина Eh смещается в отрицательную область. В отсутствие растворённого кислорода в растворе (система закрыта к атмосфере) в качестве окислителя выступают ионы водорода (рис. 2а, кривая 3), вызывая коррозию железа. Этому процессу отвечает вторая площадка на зависимости $Eh - \xi$ (рис. 1 б). При ещё большей степени взаимодействия железа концентрация иона водорода резко снижается (рис. 2а, кривая 3), что отражается на зависимостях pH и Eh. В данном диапазоне устойчивой твёрдой фазой становится магнетит, содержание которого в системе увеличивается от 0 до $5.6 \cdot 10^{-3}$ моля (рис. 2б, кривая 2). Ионы Fe^{2+} преобладают в растворе во всём диапазоне рассмотренных значений ξ (рис. 2а, кривая 4), тогда как ионы трёхвалентного железа становятся неустойчивыми в растворе при значениях $\xi < 4$ (рис. 2а, кривая 5).

Данные, полученные с помощью второй модели, представлены на рис. 3, 4. Как видно из рис. 3а, величина водородного показателя во всех случаях остаётся в кислой области, после небольшого роста при $\xi_1=4$, наблюдается её снижение и далее pH находится на уровне 1.9 в диапазоне ξ_1 от 3 до 1. Окислительно-восстановительный потенциал при увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой закономерно переходит в положительную область, при этом кривая $Eh - \xi_1$ имеет S-образную форму (рис. 3б). При незначительной степени открытости атмосферы (ξ_1 в области 7-5) основным процессом является реакция (1).

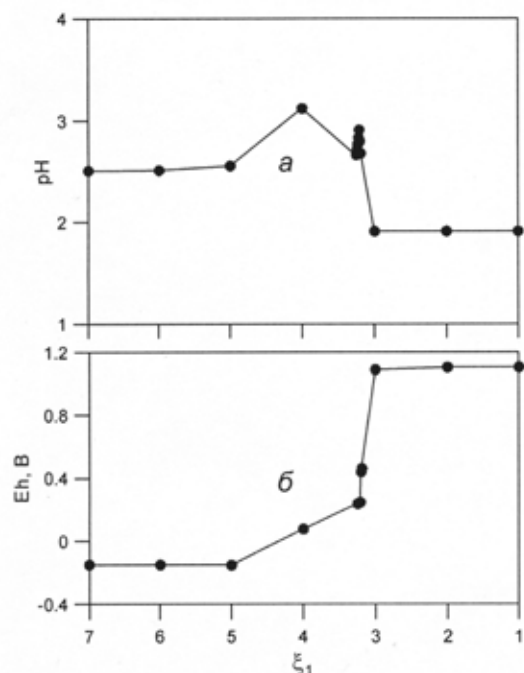


Рис. 3. Изменение pH (а) и Eh (б) системы Fe – CuSO₄ в зависимости от ξ_1 .

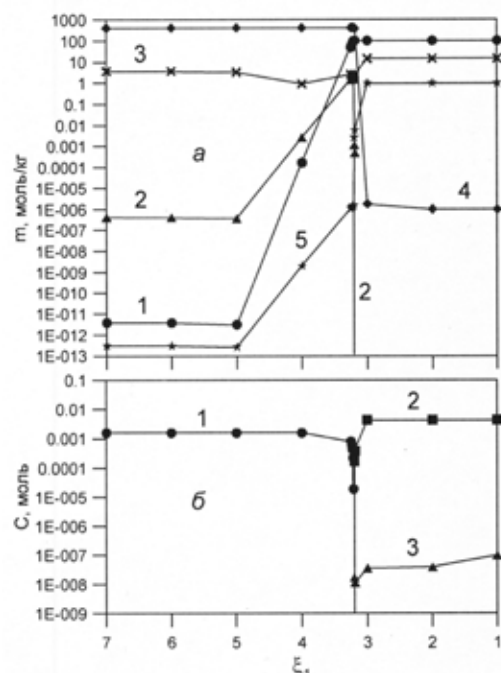


Рис. 4. Изменение состава раствора (а) и содержания твёрдых фаз (б) в системе Fe – CuSO₄ в зависимости от ξ_1 . а) Концентрации: 1 – Cu²⁺; 2 – Cu⁺; 3 – H⁺; 4 – Fe²⁺; 5 – Fe³⁺; б) содержания: 1 – Cu; 2 – Fe₂O₃; 3 – FeOOH.

Об этом свидетельствуют стабильные содержание меди в твёрдой фазе (рис. 4б, кривая 1) и концентрации ионов двух- и одновалентной меди в растворе (рис. 4а, кривые 1 и 2). При увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой окислительно-восстановительный потенциал начинает расти (рис. 3 а) и содержание восстановленной меди вначале плавно, а затем резко снижается до 0 (рис. 4б, кривая 1). Одновременно растут содержания ионов двух- и одновалентной меди в растворе (рис. 4а, кривые 1 и 2). Однако когда медь исчезает из твёрдой фазы, концентрация ионов одновалентной меди падает до 0, т.к. реакция диспропорционирования становится невозможной (рис. 4а, кривая 2). Величина Eh скачкообразно растёт начиная с $\xi_1 = 3.2$ и достигает значений 1.1 В. В этих условиях железо интенсивно корродирует под действием растворённого кислорода. В твёрдой фазе появляются оксидные соединения – Fe₂O₃ и FeOOH.

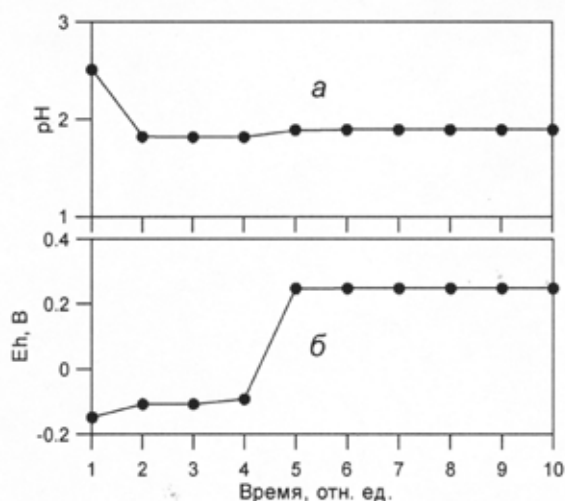


Рис. 5. Изменение pH (а) и Eh (б) системы Fe – CuSO₄ в динамическом режиме.

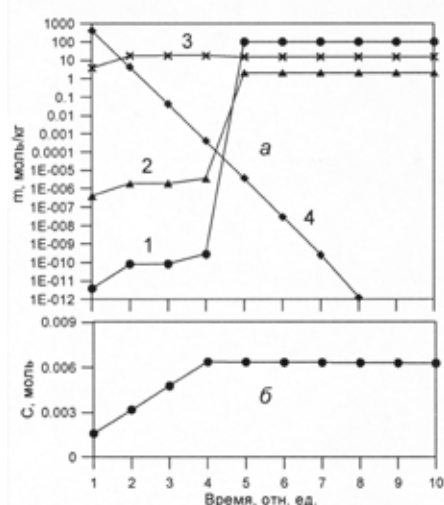


Рис. 6. Изменение состава раствора (а) и содержания меди (б) в системе Fe – CuSO₄ в зависимости от времени. а) Концентрации (m – моль/кг): 1 – Cu²⁺; 2 – Cu⁺; 3 – H⁺; 4 – Fe²⁺.

(рис. 4б, кривые 2 и 3). Видно, что с увеличением степени взаимодействия системы с атмосферой изменяется соотношение концентраций ионов двух- и трёхвалентного железа в растворе, в узкой области значений ξ_1 наблюдается резкий рост концентрации Fe^{3+} и соответственное снижение концентрации Fe^{2+} (рис. 4а, кривые 4 и 5). Концентрация H^+ в растворе при фиксированной величине ξ изменяется не так значительно, как других ионов во всём диапазоне степеней взаимодействия системы с атмосферой (рис. 4а, кривая 3).

Результаты моделирования взаимодействия железа и раствора CuSO_4 в динамическом режиме показаны на рис. 5, 6. Величина pH снижается ко второму временному циклу до 1.8 и далее практически не изменяется (рис. 5а). Окислительно-восстановительный потенциал в первые четыре цикла слабо растёт от -0.15 до -0.10 В, затем повышается в пятом цикле до +0.25 В и далее остаётся неизменным в течение десяти циклов (рис. 5б). В модели полагали, что во взаимодействие вступало 10^{-3} от исходной массы железа. Поэтому в твёрдой фазе происходит линейное снижение содержания железа во времени, чему отвечает уменьшение концентрации ионов Fe^{2+} в растворе (рис. 6а, линия 4). К четвёртому циклу содержание железа в твёрдой фазе снижается на шесть порядков. В результате перестаёт накапливаться медь, т.к. процесс (1) прекращается (рис. 6б). В связи с тем, что металлическая медь не выводится из системы, начинают резко расти концентрации ионов Cu^{2+} и Cu^+ (рис. 6а, кривые 1 и 2). Концентрация ионов водорода после роста ко второму циклу остаётся практически неизменной (рис. 5а и рис. 6а, кривая 3). Таким образом, начиная с четвёртого временного цикла, в системе устанавливается равновесие между металлической медью и её двух- и одновалентными ионами в растворе.

По итогам моделирования можно сделать следующие выводы:

- 1) в равновесной системе $\text{Fe} - \text{CuSO}_4$ увеличение степени взаимодействия с атмосферой будет отрицательно сказываться на извлечении меди в металлическую фазу. Это связано с появлением растворённого кислорода, который, являясь сильным окислителем, приводит к растворению меди по реакции (5) и коррозии железа с образованием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Ионы трёхвалентного железа также снижают извлечение меди по реакции (4) и способствуют коррозии железа по реакции (3);
- 2) динамическая модель нуждается в развитии, связанном с регулированием количества вступающего во взаимодействие железа в каждом временном цикле. Моделирование также выявило целесообразность периодического выведения металлической меди из системы;
- 3) необходимо усовершенствование моделей – усложнение состава растворов цементации;
- 4) целесообразна экспериментальная проверка и сопоставление результатов извлечения меди при наличии и отсутствии в системе растворённого кислорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №10-05-98805p_север_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.
2. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1986. 384 с.
3. Халезов Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд. Автореф. дисс. д.т.н. Екатеринбург, 2009. 42 с.
4. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Неживых В.А. и др. Историческая справка и обзор зарубежной практики кучного и подземного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень МГТУ. 2002. № 4. С. 139-143.
5. Чантурия В.А., Чаплыгин Н.Н., Вигдергауз В.Е. Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды // Горный журнал. 2007. № 2. С. 91-96.

Фоторепортаж



Photoaccount















СОДЕРЖАНИЕ

Войтеховский Ю.Л. На рубеже эпох, на стыке наук.....	3
Voytekhevsky Yu.L. On the border of epochs, on the edge of sciences.....	6

ДОКЛАДЫ ЛАУРЕАТОВ ПРЕМИИ ИМ. А.Е. ФЕРСМАНА

REPORTS OF A.E. FERSMAN'S PRIZE LAUREATES

Дудкин О.Б., Тимофеева М.Г., Беляевский А.Т. Вопросы безопасности производства в использовании кианитовых руд.....	9
Dudkin O.B., Timofeeva M.G., Belyaevsky A.T. Issues of safe production using kyanite ores	9
Хомяков А.П. Новые минералы кольского региона: обзор за 2000-2010 гг.	13
Khomyakov A.P. New minerals of the kola region: review of 2000-2010.....	13
Хомяков А.П. Диалектика связи разнообразия минералов уникальных геологических объектов с термодинамическим правилом фаз	19
Khomyakov A.P. Dialectical relationship between the diversity of minerals of unique geological sites and the thermodynamic phase rule	19

ИСТОРИЯ НАУКИ

SCIENCE HISTORY

Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л., Лесков А.Л. Африканда: начало истории	23
Krasotkin I.S., Voytekhevsky Yu.L., Leskov A.L. Africanda: beginning of the history	23
Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л., Лесков А.Л. Из переписки Б.М. Куплетского и П.Н. Чирвинского	31
Krasotkin I.S., Voytekhevsky Yu.L., Leskov A.L. From correspondence of B.M. Kupletsky and P.M. Chirvinsky	31
Макарова Е.И. Академик Д.С. Белянкин – председатель Кольской базы АН СССР– Кольского филиала АН СССР	34
Makarova E.I. Academician D.S. Belyankin – chairman of the Kola station AS USSR – Kola branch AS USSR	34
Ржевский Б.Н. Роль геологов в исследовании снежных лавин в Хибинах	41
Rzhevsky B.N. Role of geologists in studying avalanches in the Khibiny	41

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ

CRYSTALLOGRAPHY, MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY

Борисова В.В., Волошин А.В. Новые поступления в коллекцию музея Геологии и минералогии им. И.В. Белькова Геологического института КНЦ РАН за 2010 г.	46
Borisova V.V., Voloshin A.V. New contributions to the collections of I.V. Bel'kov's museum of geology and mineralogy of the Geological institute KSC RAS in 2010	46
Ветрин В.Р., Чупин В.П., Яковлев Ю.Н. Цирконы из высокоглинозёмистых гнейсов Кольской сверхглубокой скважины (сг-3) как показатели источников сноса терригенного материала	48
Vetrin V.R., Chupin V.P., Yakovlev Yu.N. Zircons from high-alumina gneisses of the Kola superdeep borehole (sd-3) as an indicator of the terrigenous material removal	48
Войтеховский Ю.Л. Дуальные полиэдры и комбинации кристаллографических простых форм	52
Voytekhevsky Yu.L. Dual polyhedra and combinations of prime crystallographic forms.....	52
Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С. Фоновые концентрации тяжёлых металлов в донных отложениях озёр северо-запада Мурманской области	59
Dauvalter V.A., Kashulin N.A., Sandimirov S.S. Background concentrations of heavy metals in lake sediments of north-west part of the Murmansk region	59
Калинин А.А. Минералогия сульфидного оруденения гидротермальных образований Усть-Понойской зоны	64
Kalinin A.A. Mineralogy of sulphide mineralization of hydrathermal formations of the Ust'-Ponoy zone	64

Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А. Минеральная фаза Cu_2Zn в вулканитах Имандра-Варзугской зоны, Кольский полуостров	77
Karpov S.M., Voloshin A.V., Savchenko E.E., Selivanova E.A. Cu_2Zn mineral phase in volcanites of the Imandra-Varzuga zone, Kola peninsula	77
Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А. Минеральные фазы системы Cu-Fe-S в медно-колчеданных рудопрооявлениях Имандра-Варзугской зоны, Кольский полуостров	84
Karpov S.M., Voloshin A.V., Savchenko E.E., Selivanova E.A. Mineral phases of the Cu-Fe-S system in the chalcopyrite localities of the Imandra-Varzuga zone, Kola peninsula	84
Кулешевич Л.В., Дмитриева А.В. Источники редкоземельных элементов и их минеральные формы в Карелии	91
Kuleshevich L.V., Dmitrieva A.V. Sources of rare earth elements and their mineral forms in Karelia	91
Кулешевич Л.В., Лавров О.Б. Au-содержащая Cu-Se-U-рудная минерализация проявления Светлое, Карелия	96
Kuleshevich L.V., Lavrov O.B. Au-bearing Cu-Se-U-mineralization of the Svetloye occurrence, Karelia	96
Куликова В.В., Куликов В.С., Терновой А.Н., Бычкова Я.В. Новые для ЮВ Фенноскандии минералы как возможные свидетели палеопротерозойского космического события	100
Kulikova V.V., Kulikov V.S., Ternovoy A.N., Bychkova Ya.V. New minerals for SE Fennoscandia as probable evidence to the palaeoproterozoic cosmic event	100
Куприянова И.И. О некоторых факторах локализации месторождений бериллия России.	115
Kupriyanova I.I. On some factors of the beryllium deposits localization in Russia	115
Лялина Л.М., Зозуля Д.Р., Баянова Т.Б., Селиванова Е.А., Савченко Е.Э. Циркон из пегматитов Кейвских щелочных гранитов: морфология, анатомия, состав и U-Pb изотопный возраст	130
Lyalina L.M., Zozulya D.R., Bayanova T.B., Selivanova E.A., Savchenko E.E. Zircon from pegmatites of the keivy alkaline granites: morphology, anatomy, composition and U-Pb isotope age	130
Нерадовский Ю.Н. О двойниковании ставролита в метаморфических породах на примере кейвских кристаллических сланцев	138
Neradovsky Yu.N. On twinning of staurolite in metamorphic rocks on example of the keivy crystalline schists	138
Озерова Н.А. О ртути на Балтийском щите	142
Ozerova N.A. On mercury on the Baltic shield	142
Скуфьин П.К., Елизаров Д.В. Геохимия базальтоидов ильмозёрской и панареченской свит Имандра-Варзугского комплекса	150
Skuffjin P.K., Yelizarov D.V. Geochemistry of basaltoids of the il'mozero and Panarechka suits of the imandra-varzuga complex	150
Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л. Взаимные переходы между реальными формами ромбододекаэдра	155
Stepenshchikov D.G., Voytekhevsky Yu.L. Mutual conversions of the rhombododecahedron real forms	155
Югай В.С., Даувальтер В.А. Особенности формирования гранулометрического состава донных отложений озера Большой Вудъявр	157
Yugay V.S., Dauvalter V.A. Peculiar features of formation of the grain-size composition of the bol'shoy vudjavr lake bottom sediments	157

ГЕОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

GEOLOGY AND ORES

Анфимов А.Л., Сорока Е.И. Условия формирования девонских бёмитсодержащих надрудных карбонатных пород Североуральского бокситового рудника	161
Anfimov A.L., Soroka E.I. Formation conditions of the devonian boehmite-bearing over-ore carbonaceous rocks of the severoural'sky bauxite mine.	161
Войтеховский Ю.Л., Нерадовский Ю.Н., Гришин Н.Н., Гершенкоп А.Ш. Кианит Больших Кейв как комплексное нетрадиционное сырьё для производства алюминия	167

Voytekhevsky Yu.L., Neradovsky Yu.N., Grishin N.N., Gershenkop A.S. Kyanite of the Bol'shiye Keivy as a complex non-traditional raw material for the alumina production	167
Ермолина О.С., Новосёлов К.А. Геологическое строение и минерализация западной части пояса Иломантси, Финляндия.	176
Yermolina O.S., Novoselov C.A. Geological structure of the western part of the Ilomantsi greenstone belt, Finland	176
Ильченко В.Л., Афанасьева Е.Н. О вариациях анизотропии упругих свойств горных пород в районе У-рудопоявления Скальное, Центральнo-Кольский мегаблок, Балтийский щит.	180
Il'chenko V.L., Afnasyeva E.N. On variations of the elastic properties anisotropy of rocks near the Skal'noye U-locality, Central Kola megablock, Baltic shield	180
Козлов Е.Н., Лохов К.И., Бушмин С.А., Прасолов Э.М. Флюидный режим формирования метасоматитов сверхвысоких давлений в порьегубском покрове Лапландского гранулитового комплекса	184
Kozlov E.N., Lokhov K.I., Bushmin S.A., Prasolov E.M. Fluid condition of formation of ultra high pressure metamatites in the porjegubsky sheet of the Lapland granulite belt	184
Мельников Н.Н., Калашник А.И., Чуркин О.Е. Перспективы освоения уникальных месторождений стратегического сырья Кольского полуострова	187
Mel'nikov N.N., Kalashnik A.I., Churkin O.E. Perspectives of processing unique deposits of the Kola peninsula strategic raw materials	187
Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б. Восточно-Скандинавская палеопротерозойская базитовая обширная изверженная провинция: геология, геодинамика, длительность формирования, металлогения	189
Mitrofanov F.P., Bayanova T.B. East Scandinavian palaeoproterozoic basic large igneous province: geology, geodynamics, formation duration, metallogeny.	189
Морозова Л.Н. Новые данные по микроструктурным ориентировкам породообразующих минералов в гранитогнейсах полигона Воче-Ламбина, Кольский полуостров.	191
Morozova L.N. New data on microstructural orientations of rock-forming minerals in granite gneisses of the Voche-Lambina ground, Kola peninsula	191
Петровская Л.С., Петров В.П., Баянова Т.Б., Петровский М.Н., Скиба Г.С., Елизарова И.Р., Тимофеева М.Г. К вопросу о первичной природе и возрасте высококальциевых гнейсов кольской серии, Центральнo-Кольский блок	196
Petrovskaya L.S., Petrov V.P., Bayanova T.B., Petrovsky M.N. Skiba G.S., Yelizarova I.R., Timofeeva M.G. To the issue of the origin and age of high-calcic gneisses of the Kola series, Central Kola block	196
Светов С.А., Смолькин В.Ф., Парамонов А.С. Ликвационная дифференциация в силикатных системах: распределение редких и редкоземельных Элементов	202
Svetov S.A., Smol'kin V.F., Paramonov A.S. Liquefaction differentiation in silicate systems: distribution of rare and rare metal elements	202
Смолькин В.Ф., Кожевников В.Н., Капитонов И.Н. Первые результаты локального U-Pb датирования циркона из метаосадков и турбидитов Печенги и геодинамические реконструкции	208
Smol'kin V.F., Kozhevnikov V.N., Kapitonov I.N. First results of the local U-Pb dating of zircon from the Pechenga metasediments and turbidites and geodynamic reconstructions	208
Филатова В.Т. Механизмы формирования ослабленных зон в архейском фундаменте Кольского региона	214
Filatova V.T. Mechanisms of weak zones in the archaean basement of the Kola region	214
Шипилов Э.В., Карякин Ю.В. О мезозойской магматической провинции на Баренцевоморском обрамлении Балтийского щита: строение, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст и геодинамика формирования	218
Shipilov E.V., Kariakin Yu.V. On mesozoic magmatic province on the Barents sea rimming of the Baltic shield: structure, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age and formation geodynamics	218

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ, ТЕХНИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ
TECHNOLOGICAL, TECHNICAL AND EXPERIMENTAL MINERALOGY

Белогурова Т.П., Нерадовский Ю.Н., Крашенинников О.Н., Михановина И.А., Беляевский А.Т. Минеральный состав и основные свойства золоотходов от сжигания водоугольного топлива	227
Belogurova T.P., Neradovsky Yu.N., Krashenninnikov O.N., Mikhannoshina I.A., Beliaevsky A.T. Mineral composition and major properties of ashes from a water-coal fuel burning	227
Годнева М.М., Беляевский А.Т., Рыськина М.П. Морфология кристаллов фторофосфатоцирконатов (гафнатов) со щелочными металлами	231
Godneva M.M., Beliaevsky A.T., Rys'kina M.P. Morphology of fluorophosphatezirconate (gafnate) crystals with alkaline metals	231
Годнева М.М., Борозновская Н.Н. Люминисценция фторо-, фторосульфато- и фторосульфатоцирконатов щелочных металлов	234
Godneva M.M., Boroznovskaya N.N. Luminiscence of fluoro-, fluorosulphato- and fluorosulphatozirconates of alkaline metals	234
Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В., Беляевский А.Т. Моделирование взаимодействия бадделеита и кальцита при спекании с применением предварительной механоактивации	239
Kalinkin A.M., Baliakin K.V., Kalinkina E.V., Beliaevsky A.T. Modeling of baddeleyite and calcite relation while sintering using the preliminary mechanic activation	239
Калинкин А.М., Калинкина Е.В. Разложение механоактивированного титанита серной кислотой	243
Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. Leaching of the mechanically activated titanite with sulphuric acid	243
Калинкин А.М., Кумар С., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Тюкавкина В.В., Калинин В.Т. Получение геополлимерного материала с использованием механоактивированных магнезиально-железистых шлаков	250
Kalinkin A.M., Kumar S., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Tyukavkina V.V., Kalinnikov V.T. Production of a geopolymer material using mechanically activated magnesium-ferrous slags	250
Кременецкая И.П., Иванова Т.К., Гуревич Б.И., Беляевский А.Т. Исследование процесса гидратации метасерпентина	254
Kremenetskaya I.P., Ivanova T.K., Gurevich B.I., Belyaevsky A.T. Investigation of metaserpentine hydration	254
Лашук В.В., Суворова О.В., Макаров Д.В., Бокарева В.А. Исследование отходов обогащения руд горно-промышленного комплекса Мурманской области в качестве термехимического сырья для производства стекла и керамики	259
Laschuk V.V., Suvorova O.V., Makarov D.V., Bokareva V.A. Analysis of the ore enrichment wastes of the Murmansk region mining complex as thermal-chemical raw materials for the glass and ceramics production	259
Мазухина С.И., Макаров Д.В., Светлов А.В., Маслобоев В.А. Моделирование процессов цементации меди в физико-химических геотехнологиях	264
Mazukhina S.I., Makarov D.V., Svetlov A.V., Masloboev V.A. Modeling of Cu-cementing processes in physical-chemical technologies	264
ФОТОРЕПОРТАЖ	269
PHOTOACCOUNT	269

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И
ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА
Труды VIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии,
посвящённой 135-летию со дня рождения академика Д.С. Белянкина

г. Апатиты
18-19 апреля 2011 г.

Рекомендовано к печати Учёным советом Геологического института КНЦ РАН
и Советом Кольского отделения РМО

Научное некоммерческое издание выпущено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, грант 11-05-06015-г



Отпечатано в ООО К & М

184209 г. Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 17 а
тел. / факс (881555) 77329

Тираж 100 экз.

