

Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Российское минералогическое общество

**ГЕОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ,
АЛМАЗЫ, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, САМОЦВЕТЫ
ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА**

Материалы Всероссийского минералогического семинара
с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми
14—17 июня 2010 г.



2010

УДК 55 (063)

Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. 220 с.

Представлены доклады Всероссийского минералогического семинара с международным участием, организованного на базе Института геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук с 14 по 17 июня 2010 г. Обсуждаются актуальные проблемы современного геоматериаловедения и фундаментальные основы создания новых материалов на минеральной и органоминеральной основе, проблемы поисков минерального сырья для высоких технологий, комплексного использования техногенного минерального сырья. При этом особое внимание уделяется сырьевой базе, перспективам освоения проявлений и месторождений алмазов, благородных металлов и самоцветов Тимано-Североуральского региона.

Сборник представляет интерес для широкого круга специалистов естественно-научного профиля.

*Тексты докладов воспроизведены в авторской редакции,
с незначительной технической правкой*

Редакционная коллегия

А. М. Асхабов (отв. редактор), Н. П. Юшкин (отв. редактор), В. П. Лютоев,
В. А. Петровский, А. Е. Сухарев, В. И. Силаев

Организаторы

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
Российское минералогическое общество
Сыктывкарское отделение

Организационный комитет

Сопредседатели:

Н. П. Юшкин академик, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
А. М. Асхабов член-корр. РАН, председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН, директор Института геологии, Сыктывкар

Заместители председателя:

И. Н. Бурцев к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
В. П. Лютоев к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Ученый секретарь:

А. Е. Сухарев к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
А. Ф. Хазов к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Члены оргкомитета:

С. В. Кривовичев д. г.-м. н., СПбГУ, Санкт-Петербург
С. Л. Вотяков чл.-корр. РАН, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
В. Н. Анфилов чл.-корр. РАН, Институт минералогии УрО РАН, Миасс
Ю. Б. Марин чл.-корр. РАН, Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), Санкт-Петербург
Ю. Л. Войтеховский д. г.-м. н., Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты
А. Б. Макеев д. г.-м. н., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
В. В. Щипцов д. г.-м. н., Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск
В. Н. Быков д. х. н., Институт минералогии УрО РАН, Миасс
И. И. Чайковский д. г.-м. н., Горный институт УрО РАН, Пермь
Б. А. Мальков д. г.-м. н., Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар
Т. П. Майорова к. г.-м. н., Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар
Б. А. Голдин д. г.-м. н., Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
К. Р. Мальцев министр промышленности энергетики Республики Коми, Сыктывкар
М. В. Некипелова министр природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, Сыктывкар
М. В. Тарбаев начальник Управления по недропользованию по Республике Коми (Коминедра), Сыктывкар
А. Н. Попов руководитель Управления Росприроднадзора по Республике Коми, Сыктывкар
С. К. Кузнецов д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
О. Б. Котова д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
В. И. Силаев д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Т. Г. Шумилова д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
В. А. Петровский д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
В. И. Ракин д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Д. А. Бушнев д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
И. В. Козырева к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Техническая группа:

Е. В. Боровкова, Т. Н. Бушенева, С. И. Исаенко, Г. Н. Каблис, Д. В. Камашев,
О. В. Ковалева, Н. С. Ковальчук, Е. Н. Котова, А. А. Кряжев, Б. А. Макеев,
С. В. Матвиенко, Т. А. Некучаева, А. Ю. Перетягин, Н. Н. Пискунова, А. В. Плосков,
С. И. Плоскова, М. Ф. Самотолкова, Н. В. Сокерина, Е. М. Тропников, Р. И. Шайбеков,
С. Н. Шанина, Д. А. Шушков.

Финансовая поддержка:

Грант Президента РФ для поддержки ведущих научных школ № НШ-7198.2010.5
Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №№ 15, 16, 17, 21, 24, 27;
Отделения наук о Земле №№ 2, 3, 5. Интеграционные и междисциплинарные проекты.
Проекты с СО РАН и ДВО РАН.

**ПОЛЯ ОХВАТА СОВРЕМЕННОГО ГЕОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ;
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ, МЕТОДИЧЕСКИЕ, РЕСУРСНЫЕ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

ГЕОМАТЕРИАЛЫ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ГЕОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, РЕСУРСНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Н. П. Юшкин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; yushkin@geo.komisc.ru

Для минералогии, как и для любой естественной науки, характерны *системность*, определяемая объектом исследования, и *функциональность*, диктуемая состоянием знания в данный момент исторического времени и потребностями человечества. Главные функции минералогии: естественнонаучная, экономическая, культурно-эстетическая и др. чутко откликаются на изменение общенаучных и социально-экономических факторов и стимулируют интенсивное развитие определенных направлений. Одним из таких откликов стало становление и развитие *минералогического материаловедения*, особенно прогрессирующего с рубежа веков в связи с острой потребностью минеральных материалов для высоких технологий.

Конечно, минералы как материалы, используемые для бытовых и технических нужд без их разрушения или передела, были одним из специфических объектов минералогии с истоков ее становления. Это в первую очередь самоцветы, алмазы, благородные металлы, технические и оптические минералы, минералы для электроники, адсорбенты, мембранные минералы, фазовые стабилизаторы, контейнеры-продолгатеры, контейнеры-консерваторы, огнеупорные пигменты, облицовочные камни, наполнители, минералы для медицины и многие другие. В минерально-сырьевой науке и практике они рассматривались как технические материалы или полезные ископаемые первой группы (по В. П. Петрову). Их исследование было объектом одного из важных минералогических направлений — минераловедения, в основе которого лежит главенство свойств минералов и их техническое и технологическое значение.

С взрывным развитием науки и техники в послевоенные годы, с созданием ядерных технологий, с освоением Космоса интерес к минералам как материалам необычно возрос, и исследование их постепенно автономизировалось в самостоятельное направление. В Советском Союзе одним из стимуляторов науки о минеральных материалах стали колоссальные работы по ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы в 1986 г. Резко возрос интерес к минеральным материалам, к их свойствам, целенаправленной трансформации свойств. Открывались новые области применения, накапливались новые результаты. Г. П. Кудрявцева проанализировала состояние новых знаний о минеральных материалах, обосновала выделение минералогического материаловедения как самостоятельного направления. Сегодня это направление стало общепризнанным, определены его задачи, методы, перспективы. Это не просто терминологическая подмена, а отражение новых требований к исследованию минералов.

Материаловедческие тенденции охватили минералогию и в общемировом масштабе. Сейчас даже ведущий минералогический журнал *American Mineralogist* приобрел уточняющий подзаголовок *International Journal of Earth and Planetary Materials*.

Одним из приоритетных становятся поиски и изучение минералов как материалов для высоких технологий (*Advanced Materials*). Обсуждению этой проблемы был посвящен Международный семинар “*Minerals as Advanced Materials I*” в Апатитах в июле 2007 года под руководством С. В. Кривовичева. Материалы его опубликованы в 2008 г. Очередной семинар на эту тему будет проведен С. В. Кривовичевым в Апатитах 19—25 июля 2010 г.

В качестве материалов используются не только мономинералы, но и горные породы, поэтому привился и более обобщающий термин *геоматериалы*.

Геоматериалы — минералы и минеральные агрегаты, используемые в промышленных технологиях в естественном виде или незначительной их физико-химической трансформацией, а также синтетические материалы с заданными свойствами, создаваемые на минеральной основе.

Геоматериаловедение — научно-методическое направление о природе, свойствах, технологическом поведении, изменении и разрушении геоматериалов в процессе технического функционирования.

Использование геоматериалов определяется их специфическим естественным состоянием и определенными свойствами, тем не менее, их использование в качестве изделий или рабочих органов требует применения различных технологических операций от механической обработки до полного перерождения (освобождение от примесей, переплавка, перекристаллизация и т.п.). Технологические проблемы, поэтому, являются одними из актуальных в минералогическом геоматериаловедении.

Развитие промышленных сфер, использующих геоматериалы, должно быть обеспечено соответствующей ресурсной базой. Тимано-Североуральский регион является одним из традиционных перспективных источников геоматериального сырья. Начиная с 40-х годов прошлого века, он стал одной из центральных баз формирования многопрофильной индустрии кварца (от пьезоэлементов до разных типов оптики), поставщиком флюорита для уникальной высокочистой и радиационноустойчивой оптики. Регион знаменит широким разнообразием самоцветов, облицовочного и строительного камня. С глубокой древности используются абразивы (в т. ч. уникальный точильный камень Усть-Вои), шифер, керамические и другие материалы. Обширный комплекс геоматериалов

может быть получен на основе тиманских бокситов (разные типы керамики), в результате комплексного освоения Ярегского титанового месторождения (нанодиоксид титана, материалы для солнечного кремния, карбиды, лаки), хромитовых месторождений Полярного Урала (огнеупоры). В регионе открыты и частично разрабатываются перспективные месторож-

дения и проявления флюорита, барита, цеолитов, опок, фарфорового камня, драгоценных, цветных и поделочных камней и других геоматериалов.

Высоко оцениваются перспективы на алмазы, золото, платиноиды, но продолжение их поисков и оценки месторождений требует больших коллективных усилий.

ОТ ПРОИЗВОДСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОПЫТА К СОЗДАНИЮ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗНАНИЙ

А. М. Асхабов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Материалы и производство материалов сыграли огромную роль в формировании человека и человеческой культуры. Потребность в материалах возникла как только человек стал действовать осознанно. С помощью материалов он был способен увеличивать свои ограниченные возможности. И первые материалы, которыми он воспользовался, были природными материалами (древесина минералы, горные породы и т. д.). По современной терминологии — это все геоматериалы. Вполне оправдано, что затем целые исторические эпохи получали названия по преобладающему материалу — каменный век, бронзовый век и т.д.

Первая материаловедческая революция произошла, когда человек стал использовать одни материалы для производства других. Не будет преувеличением сказать, что все технологические новинки в истории человечества были связаны со стремлением занять хорошие материалы, что в свою очередь способствовало взрывному увеличению возможностей человека, побуждению его к поискам и производству все более ценных материалов.

Человек на основе своего опыта далеко продвинулся в получении разнообразных материалов. Эти материалы в большинстве своем воспроизводили природные, в частности минеральные или получены на минеральной основе. Возможности природы долго были предметом подражания и зависти. Лишь в последние годы созданные человеком технологии получения новых материалов стали превосходить природные. Это следствие возникшей потребности науки, техники и новых производств в материалах со специфическими свойствами, смены парадигмы в производстве материалов.

От производства материалов на основе опыта человек переходит к созданию материалов на основе знаний. При этом минералы и другие полезные ископаемые остаются естественным ресурсом для получения новых материалов. В связи с этим широко развиваются методы переработки природного сырья и технологического модифицирования свойств минера-

лов. Однако до сих пор не редки примеры, когда тот или иной минерал из-за обнаружения новых свойств находит неожиданные применения и выступает как перспективный материал. В целом, путь от полезных ископаемых к материалам человечеством еще до конца не обработан.

Происходящие в материаловедении, получении и использовании материалов изменения грандиозны. Достиженные здесь успехи настолько велики, что мы переживаем очередную материаловедческую революцию, имеющую и важные культурные последствия, сравнимые с переходом от каменного века к бронзовому. Само материаловедение, как наука, изменилось, оно стало междисциплинарной областью, объединяющей химию, физику, а также биологию, связанную с живой природой (биомиметика).

Существенно изменяются подходы к получению новых материалов, в том числе и на минеральной основе. Мы постепенно переходим к созданию материалов для конкретных целей. На передний план выходят функциональные материалы, которые что-то «делают». Материалы приближаются к приборам, они все больше действуют как машины. В обиход вошёл термин «умные» материалы. Материаловеды проектируют и обсуждают материалы, которые могут существовать, но ещё не открыты. Это вносит свои коррективы в разработку методов синтеза материалов (комбинаторные методы, матричная сборка и т.д.).

Принципиальное значение приобрёл фактор масштаба. Реальностью становятся нанотехнологии, способные контролировать и управлять веществом и процессами в нанометровом масштабе. На этом масштабе размеров стираются границы между материаловедческими и смежными науками. В процессах на наноразмере не различимы те характеристики и свойства, которые на макроуровне изучаются физикой, химией, биологией и т.д. Материаловедческое значение нанотехнологий заключается в том, что приемы и методы, которые там реализуются, формируют принципиально новую парадигму создания материалов. Возможности оперирования отдельными атомами и

молекулами открывают неизведанные ещё пути конструирования материалов по методологии «снизу — вверх».

Однако реализация таких потенциально весьма эффективных подходов пока остается в области наших мечтаний. Мы и сегодня зачастую больше надеемся на прозорливость и удачу исследователя. Многие перспективные материалы, как и в старину, открываются случайно. Так, углеродные нанотрубки, которые сейчас рассматриваются как уникальный материал, не были предсказаны даже после открытия фуллеренов.

20-й век вошёл в историю материаловедения как век кристаллов. Практически к середине века была решена грандиозная проблема обеспечения новых отраслей промышленности технически ценными кристаллами. Созданы промышленные технологии получения кристаллов кварца, флюорита, сапфира, кремния, германия и т.д. Искусственно выращено большинство драгоценных камней.

Значительным достижением конца 20-го — начала 21-го веков является разработка методов получения широкого класса мезопористых материалов, в частности, так называемых фотонных кристаллов. С этой точки зрения существенный интерес представляют опалы и опалоподобные материалы, с использованием которых получают фотонные кристаллы путем заполнения пространства между образующими их сферическими частицами другим материалом.

Другой замечательный пример — новая мезопористая форма диоксида кремния (МСМ-41), созданная в начале 90-х г. прошлого столетия в исследовательской лаборатории Mobil. МСМ-41 имеет длинные цилиндрические каналы диаметром ~ 10—100 нм в зависимости от метода изготовления. Они имеют одинаковые размеры, расположены упорядоченно и формируют сотовую структуру. Эти материалы напоминают алюмосиликатные цеолиты, которые благодаря их пористому строению широко используются как катализаторы и молекулярные сита. Собственно, открытие нового класса мезопористых материалов произошло неожиданно, когда пытались создать новые типы цеолитов. За последние годы синтезирова-

но широкое семейство упорядоченных мезопористых неорганических материалов.

В настоящее время индустрия новых материалов переживает стремительное развитие. Лидировавшие до настоящего времени технологии получения искусственных минералов, кристаллов и кристаллических пленок уступают место производству нанокompозитов — композиционных материалов, состоящих из двух или большего числа фаз, в которых хотя бы одна из фаз состоит из частиц нанометровых размеров. Уникальные свойства демонстрируют нанокompозиты на основе фуллеренов, нанокompозитные материалы с нанотрубками, а также полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов, глинистых минералов. Ассортимент наполнителей нанокompозитных материалов расширяется с каждым годом.

Особое место обещают занять среди перспективных материалов будущего и сами недавно открытые формы углерода: фуллерены, нанотрубки, графены. Например, углеродные нанотрубки, возможно, являются самыми прочными из всех созданных человеком материалов. А открытие графена в 2004 г. вообще стало сенсацией в научном мире. Это принципиально новый материал, представляющий собой единственный слой атомов углерода, самый плоский из всех возможных материалов.

Нет сомнения, что в технологии получения новых материалов открываются новые горизонты. Наметились неизведанные пути для дальнейшего прогресса в изобретении материалов, особенно в области нанотехнологий. Определившаяся дорожная карта современного материаловедения позволяет надеяться на успешное удовлетворение все возрастающих требований к материалам со стороны электронных и информационных технологий, энергетики и медицины, оборонной промышленности, космических технологий и т.д.

Работы в области исследования наноструктурированных природных материалов, получения минеральных матриц для фотонных кристаллов поддержаны грантами РФФИ и программами фундаментальных исследований Президиума и ОНЗ РАН.

МАГНИТНЫЕ БИМИНЕРАЛЫ, ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ В ТКАНЯХ МОЗГА, И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

А. Б. Брик

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН, Киев, Украина
abrik@voliacable.com

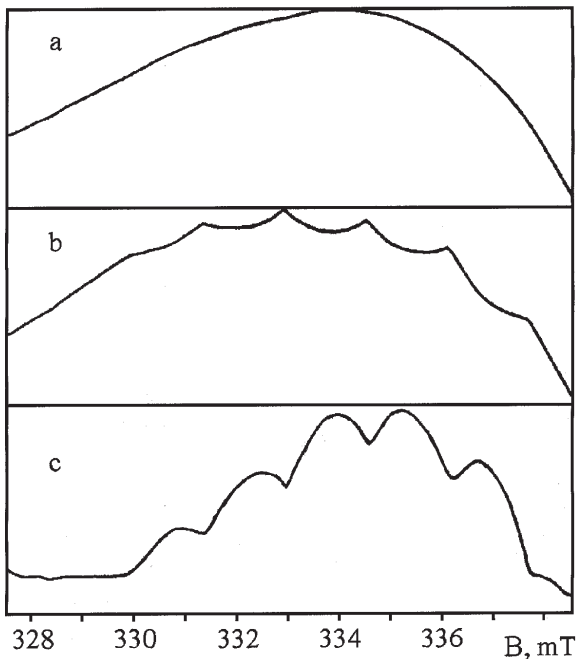
Описаны аномальные свойства биогенных магнитных минералов, локализованных в тканях мозга человека и животных. Эксперименты выполнены методом ферримагнитного резонанса. Показано, что в тканях мозга могут быть зарегистрированы сигналы, обусловленные как физиогенными так и патогенными магнитными биоминералами. В ситуациях, когда микроволновая мощность превышает критические значения (~ 80 мВт) физиогенные магнитные биоминералы демонстрируют наличие уникальных динамических эффектов. Показано, что эти эффекты обусловлены переходом биогенных магнитных наночастиц в макроскопические квантовые состояния, которые реализуются при комнатной температуре. Описаны основные принципы, которые должны лежать в основе технологий создания синтетических аналогов биоминералов, локализованных в тканях мозга.

Результаты, связанные с изучением тканей мозга и других слабо минерализованных биологических тканей с помощью магнитного резонанса, описаны во многих работах [1—4]. Несмотря на большое количество исследований, свойства магнитных биоминералов, локализованных в тканях мозга, изучены недостаточно. В данной работе эксперименты выполнялись на тканях мозга человека и животных (крысы), а также на образцах, изготовленных из раковин моллюсков (*sacciena putris*, *unio ristorum*, и *lymnaea stangalis*). В случае моллюсков эксперименты выполнялись на органическом веществе, покрывающем внешнюю сторону раковин. Эксперименты были проведены на ЭПР спектрометре PS-100X (Беларусь), который работает в трех сантиметровом диапазоне длин волн. Максимальная микроволновая мощность этого спектрометра равна приблизительно 100 мВт. Основные эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

В изученных образцах были зарегистрированы несколько типов резонансных сигналов с различной шириной линий ΔB . Мы разделили эти сигналы на две группы. К первой группе были отнесены узкие сигналы с $\Delta B \sim (5—8)$ мТл, а ко второй группе широкие сигналы с $\Delta B \sim (15—150)$ мТл. На основании экспериментальных данных [1—4], связанных с интенсивностями, анизотропией и температурными зависимостями резонансных сигналов, можно сделать вывод, что рассматриваемые сигналы обусловлены магнитно упорядоченными минеральными включениями. Появление узких и широких сигналов в тканях мозга имеет не систематический характер. В большинстве случаев, сразу после извлечения образцов из организма, резонансные сигналы в исследуемых образцах отсутствуют. Однако если резонансные сигналы затем появля-

ются в образцах позднее, то эти сигналы остаются стабильными во времени. Можно предположить, что ткани мозга содержат гидроксиды и оксиды железа и что изучаемые резонансные сигналы обусловлены ферримагнитными биоминералами, такими как магнетит Fe_3O_4 и маггемит $\gamma-Fe_2O_3$ или ферритином. Несистематическое появление резонансных сигналов в тканях мозга связано с тем, что исходные образцы тканей мозга содержат биоминералы в антиферромагнитном или парамагнитном состоянии, а ферримагнитные биоминералы в исходных образцах отсутствуют. Во время приготовления образцов гидроксиды и оксиды железа, благодаря процессам дегидратации и дегидроксиляции, могут перейти из антиферромагнитного (или парамагнитного) состояния в ферримагнитное состояние. Эксперименты показали, что спектроскопические и динамические характеристики узких резонансных сигналов в различных биологических тканях (мозг человека и животных, органическое вещество раковин моллюсков) и в различных образцах одной и той же ткани подобны. Однако характеристики широких резонансных сигналов в различных тканях и в различных образцах одной и той же ткани существенно не одинаковы. На этом основании сделаны выводы, что в биологических тканях присутствуют как физиогенные биоминералы, которые продуцируют узкие сигналы, так и патогенные, которые продуцируют широкие сигналы.

Описанные выше узкие резонансные сигналы демонстрируют наличие уникальных динамических эффектов. Если мощность микроволнового поля становится большей, чем критическое значение ($P > P_{cr}$), то на контуре исходных резонансных сигналов появляются дополнительные линии [1, 2]. Для различных образцов и различных ориентаций, значение критической микроволновой мощности P_{cr} находится (при комнатной температуре) в диапазоне 65—85 мВт. Компьютерное интегрирование экспериментальных спектров показывает, что при $P > P_{cr}$ на контуре исходных резонансных сигналов появляются зоны, форма которых близка к параболе (рисунок), при этом переход от одной к другой зоне носит скачкообразный характер. Ширины различных параболических зон примерно одинаковы и равны 1.6 мТл. Если микроволновая мощность возрастает, то количество параболических зон увеличивается, но ширины отдельных зон остаются приблизительно одинаковыми. Важно отметить, что при $P > P_{cr}$, поглощение микроволновой мощности в области параболических зон меньше, чем при $P < P_{cr}$. Уменьшение поглощения может быть обусловлено или уменьшением магнит-



Вид линий резонансного поглощения при разных уровнях микроволновой мощности. Линии *a* и *b* получены компьютерным интегрированием экспериментальных спектров, записанных при $P < P_{cr}$ и $P > P_{cr}$. Линия *c* соответствует разности линий *a* и *b*. Ось абсцисс указывает величину квазипостоянного магнитного поля B

ного момента образца, продуцирующего резонансные сигналы, или генерацией микроволнового поля исследуемым образцом. Появление дополнительных линий на контуре исходных резонансных спектров имеет пороговый характер, т.е. очень малые изменения микроволновой мощности сразу ведут к появлению интенсивных дополнительных линий.

На основании вышеприведенных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что сильное резонансное микроволновое поле ($P > P_{cr}$) стимулирует в магнитных наночастицах фазовый переход и переводит эти наночастицы в новое состояние. К наиболее важным особенностям этого перехода (и нового состояния) можно отнести следующее: пороговый характер появления дополнительных линий; скачкообразность процессов на границе параболических зон; а также закономерности изменения количества параболических зон (рисунок) на контуре линий поглощения. Перечисленные выше характеристики рассматриваемых эффектов подобны характеристикам известных эффектов, которые связаны с макроскопическими квантовыми состояниями в различных объектах. В частности, зависимости, представленные на рисунке, подобны зависимостям электрического тока в контактах Джозефсона от величин внешнего магнитного поля [5]. На основании сказанного можно сделать предположение, что в условиях резонанса сильное микроволновое поле стимулирует переход биогенных магнитных наночастиц в макроскопическое квантовое состояние. Если это предположение верно, то гибридные органо-минеральные наносис-

темы, локализованные в тканях мозга, демонстрируют наличие уникальных свойств, связанных с макроскопическими квантовыми состояниями, которые существуют при комнатной температуре.

Интерпретация возможных механизмов рассматриваемых макроскопических квантовых эффектов может проводиться в рамках различных моделей. Эти модели должны учитывать наличие нелинейных эффектов в ферромагнитном резонансе. Сильное резонансное микроволновое поле может стимулировать когерентность различных магнонов (спиновых волны) внутри отдельной магнитной наночастицы. Взаимодействия между соседними магнитными наночастицами также могут играть важную роль в рассматриваемых динамических эффектах. Сильное резонансное микроволновое поле может стимулировать когерентную прецессию (связанную с квазипостоянным магнитным полем) магнитных моментов соседних наночастиц. Важную роль в рассматриваемых эффектах, кроме прецессии, связанной с квазипостоянным магнитным полем, может также играть прецессия (осцилляции) магнитного момента, вызванная сильным микроволновым резонансным полем. Взаимосвязь этих двух видов прецессий (осцилляций), может привести (благодаря эффектам модуляции) к появлению параболических зон на контуре исходных резонансных сигналов.

Для детального изучения механизма макроскопических квантовых эффектов, а также роли магнитных биоминералов в функционировании мозга, необходимо разработать технологии создания синтетических аналогов магнитных биоминералов. Оптимальные технологии создания этих аналогов должны воспроизводить ситуации, которые имеют место при формировании биоминералов в живых организмах [6]. Для этого в лабораторных условиях магнитные наночастицы должны формироваться в присутствии органической матрицы. Оптимальные технологии создания синтетических аналогов должны включать образование наночастиц гидрооксидов железа, связанных с органической матрицей, и последующее превращение этих гидрооксидов в оксиды железа. Для контроля свойств синтетических материалов могут быть использованы описанные динамические эффекты. Наличие макроскопических квантовых эффектов должно быть главным критерием соответствия свойств синтезированных материалов и магнитных биоминералов.

Перспективы, связанные с практическим использованием синтетических материалов, которые обладают макроскопическими квантовыми эффектами при комнатной температуре, трудно переоценить. Среди таких перспектив можно отметить создание устройств для хранения и обработки информации, которые использовали бы принципы функционирования мозга. Гибридные органо-минеральные наноматериалы, в которых реализуются макроскопические квантовые состояния при комнатной температуре, могли бы быть использованы, в частности, для решения проблем, связанных с квантовыми компьютерами.

Литература

1. Brik A. B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nano-scale particles of biominerals // *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2002. V. 24, № 5/6. P. 29—39.
2. Brik A. B. Angular dependencies of anomalous signals registered by EPR spectrometer in mineralized biological tissues // *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2003. V. 25, № 2/3. P. 11—21.
3. Srebro Z., Froncize W., Sarna T., Lukiewicz S. Atypical magnetic properties of compounds detected in the central nervous system by the ESR method // In: *Proceedings of the First European Biophysics Congress. Vienna, 1971. V. 2. P. 575—579.*
4. Milvy P., Kakari S., Campbell J. B., Demopoulos H. B. Paramagnetic species and radical products in cat spinal cord // *Annals New York Academy of Science*, 1976. 222. P. 1102—1111.
5. Лихарев К. К. Введение в динамику джозефсоновских переходов. М.: Наука, 1985. 320 с.
6. Shpak A. P., Brik A. B., Dudchenko N. O., et al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // *Mineralogical Journal (Ukraine)*, 2010. V. 32, No 1. P. 5—13.

СТРУКТУРНЫЙ КОНТРОЛЬ СВЕТЛИНСКОГО ПЕГМАТИТОВОГО ПОЛЯ

А. Ю. Кисин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; kissin@igg.uran.ru

Светлинское пегматитовое поле расположено в центральной части Кочкарского антиклинория, в Восточно-Уральской мегазоне Ю. Урала. В антиклинории выделяются несколько гранито-гнейсовых массивов, имеющих куполовидную структуру и являющихся центрами зонального метаморфизма. Среди этих массивов известны небольшие тела пегматитов и редкие жилы кварца. Околокупольное пространство характеризуется повышенным содержанием золота, рубин-шпинелевой минерализацией в мраморах, флюоритом, розовым топазом, хризобериллом, полями редкометалльных пегматитов с драгоценными камнями. Здесь известны два крупных месторождения золота (Кочкарское и Светлинское), приуроченные к границам антиклинория, Светлинское месторождение горного хрусталя и одноименное пегматитовое поле с редкометалльной и самоцветной минерализацией. В метаморфическом обрамлении массивов имеются ставролит- и кианитсодержащие сланцы.

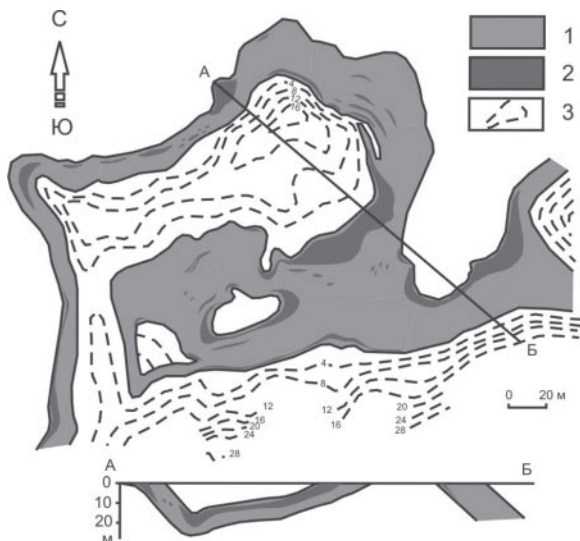
Участок Светлинского пегматитового поля сложен различными кристаллическими сланцами и амфиболитами. Углы падения сланцеватости пород закономерно возрастают к центральной части месторождения, что характерно для всех межкупольных структур Кочкарского антиклинория. К центру дайкового поля уровень метаморфизма пород понижается до эпидот-амфиболитовой фации, что типично для структур этого типа. Здесь закартировано множество гранитных даек, иногда содержащих тела пегматитов. Связь пегматитов с гранитами купольных структур достоверно не установлена, но предполагается, исходя из косвенных признаков. Максимальное количество гранитоидных даек наблюдается со стороны Борисовской купольной структуры, одной из наиболее крупных в антиклинории. Относительно ее намечается и латеральная зональность дайкового поля (по мере удаления): биотитовые граниты — лейкократовые граниты — аплитовидные граниты с пегматитами.

На востоке дайковое поле ограничено небольшой Светлинской купольной структурой, которая контролирует одноименное месторождение горного хрусталя. Вблизи Светлинского купола дайки гранитоидов не известны. Возможно, что с ним связана аплит-пегматитовая дайка № 4, которая является наиболее близкой к нему (расположена на расстоянии нескольких сот метров от кольцевого разлома, по которому проведена граница структуры). Простираение этой дайки субмеридиональное, весьма выдержанное и прослежена она на расстояние более 1 км. Мощность дайки также весьма выдержанная и составляет 1.5—3 м. Падение тела на запад под углами 30—40°, в сторону Светлинского купола. Такая выдержанность простираения, мощности, углов падения позволяют считать, что дайка приурочена к крупной трещине скальвания, связанной с ростом Светлинской купольной структуры. В 1982 г. дайка была вскрыта по простираению траншеей на 200 м, при средней глубине 3 м (в 1982—1983 гг. автору довелось проводить геолого-разведочные работы на пегматитах Светлинского поля). Изучение внутреннего строения тела, характера распределения пегматитов, их зональности, характера минерализации гнездового выполнения показывают, что внедрение аплит-пегматитового расплава произошло на регрессивном этапе куполообразования и метаморфизма. Минерализация пегматитов (морионы, микроклин, альбит, берилл, лепидолит, турмалин и др.) обусловлена теми флюидами, которыми был насыщен расплав во время внедрения. Признаков поступления минералообразующих флюидов из других источников не обнаружено. Все пегматитовые тела этой дайки тяготеют к ее висящему боку (0.5—1 м от контакта), что объясняется перераспределением флюидов в процессе кристаллизации расплава. В южной части траншеи дайка пересекается кварцевой жилой. Здесь расположены гнезда с многоглавым дымчатым кварцем, иногда со слабой

аметистовой окраской. На расстоянии около 3 м от кварцевой жилы пегматиты в дайке отсутствуют полностью. Вероятно, трещина, выполненная кварцем, нарушила равновесие системы и спокойную кристаллизацию расплава, потерявшего часть флюидов на данном интервале дайки.

Аналогичную ситуацию довелось наблюдать и на гранит-пегматитовом теле № 2, расположенном почти в центре межкупольной отрицательной структуры. В процессе поисково-оценочных работ 1982—1983 гг., дайка была отработана карьером глубиной до 7 м по простиранию в интервале 400 м, что позволило хорошо изучить ее внутреннее строение. Эта дайка является полной противоположностью дайки № 4. Залегание ее плащеобразное, крайне неровное (см. рисунок). Мощность тела невыдержанная. Распределение пегматитов, минерализованных гнезд и их минерализация контролируются морфологией контактов дайки [2]. Вынесенные на рисунке пегматитовые тела реальные, выявленные по результатам горных работ и колонкового бурения. Но минерализация пегматитовых гнезд разная. Встречены гнезда с топазовой минерализацией, с турмалиновой (зеленый полихромный турмалин), или с берилловой. Среди последних отмечены гнезда с аквамаринами, гелиодорами или гошенитами (бесцветный берилл).

Любопытный факт: дайка одна, петрографический состав ее не меняется, а минерализация пегматитовых гнезд разная. В результате исследований было установлено, что это явление обусловлено морфологией контактов гранитного тела. Суть такого контроля заключается в следующем. Магматический расплав (дайка) внедрился в уже разогретые породы, и температура его лишь незначительно превышала температуру вмещающей среды. Этим обус-



Гранит-пегматитовое тело № 2 Светлинского пегматитового поля (составлено с использованием материалов Ларинской экспедиции, А. С. Таланцева [3] и собственных исследований).

1 — лейкократовый гранит (аплит); 2 — пегматиты; 3 — изогипсы кровли поверхности тела (в метрах), отрисованные по результатам колонкового бурения. Пояснения в тексте

ловлено появление маломощных (первые сантиметры) зон закалки, наблюдаемых в дайке. Возникновение зон закалки обусловило и появление первых трещин, параллельных контакту, к которым приурочены ранние прожилки пегматитов, мощность которых обычно не превышает 10 мм, но прослеживаются они по простиранию на десятки метров. Полезной минерализации эти прожилки не содержат. Далее следовала медленная кристаллизация расплава, с тенденцией накопления флюида в остаточной фазе. На этом этапе начинает сказываться эффект термостатирования: расплав-раствор дольше сохраняется на участках наиболее медленного остывания дайки. Этот эффект обусловлен тем, что на выпуклых контактах дайки объем «холодных» вмещающих пород больше объема расплава и он охлаждается быстрее, а на вогнутых контактах ситуация противоположная. Одновременно идет медленная эволюция, миграция и частичная потеря флюида. В итоге, при плащеобразном залегании дайки, осложненной многочисленными перегибами и раздувами, конечный состав флюида в разных частях дайки оказывается различным. Этим и объясняется разница в минерализации пегматитовых гнезд.

Данная дайка выполняет трещину растяжения, обусловленную ростом купола или его совместным действием Борисовского и Светлинского куполов. Этим объясняется плащеобразное залегание и сложная морфология контактов дайки. Внедрение расплава произошло на раннем регрессивном этапе становления Кочкарского метаморфического комплекса. Об этом свидетельствуют высокие температуры вмещающих пород и длительная кристаллизация расплава-раствора в спокойной тектонической обстановке, с образованием крупных минерализованных гнезд (здесь добыты кристаллы мориона до 0.6 м в длину, а кристаллы берилла достигали 15 кг). Высокую подвижность расплава обеспечивалось повышенным содержанием флюидов, что определяет структурный контроль миароловых пегматитов с драгоценными камнями переходной редкометалльно-хрусталеной субформации (по классификации А. И. Гинзбурга и др. [1]). Приуроченность пегматитового поля к межкупольному пространству объясняется следующим. Магматический очаг анатектических гранитов приурочен к ядру купольной структуры. Внедрение (перемещение) расплава вверх от материнского очага вызывает падение давления в дайке, дегазацию и возрастание вязкости расплава. Следовательно, перемещение гранитного расплава вверх физически затруднено. Напротив, внедрение расплава в боковые породы, с сохранением величины всестороннего давления, ведет к сохранению его высокой флюидонасыщенности и высокой подвижности. Этим объясняется отсутствие гранитных даек в апикальной части Светлинского купола, где имели место только сильный диафторез и окварцевание пород. В согласии с этим находится и факт приуроченности пегматитового поля к межкупольной депрессии.

Таким образом, на Светлинском пегматитовом поле наблюдается отчетливый структурный контроль как в размещении даек гранит-аплитов, так и в размещении в них гнезд пегматитов и характера их минерализации. Региональный структурный контроль гранитных пегматитов данного типа непротиворечиво объясняется моделью блоковой складчатости земной коры [2].

Литература

1. Гинзбург А. И., Тимофеев И. Н., Фельдман Л. Г. Основы геологии гранитных пегматитов. М.: Недра, 1979. 296 с.
2. Кисин А. Ю. Закономерности размещения и прогноз месторождений полезных ископаемых на основе модели блоковой складчатости // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Пермь, 2009. 454 с.
3. Таланцев А. С. Камерные пегматиты Урала. М.: Наука, 1988. 144 с.

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ЯДЕРНЫЙ АКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В КРИСТАЛЛЕ СИНЕГО ГАЛИТА

А. Г. Попов, А. Л. Столышко

Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар

Присутствие в реальных кристаллах парамагнитных примесей даже предельно малых относительных концентраций (порядка 10^{-5} — 10^{-6}) может вызывать значительное усиление ядерного спин-решёточного взаимодействия. Примесной механизм проявляется как в измерениях времени спин-решёточной релаксации в кристаллах, так и в экспериментах по акустическому насыщению. Для кристаллов, содержащих ядра со спином $I > 1/2$, такое усиление связано с увеличением вероятности квадрупольных переходов, индуцированных колебаниями решётки, в околодефектной области, откуда возмущение распространяется на весь кристалл [1].

В качестве исследуемой спиновой системы в эксперименте использовался природный кристалл каменной соли, имеющий в части объема синюю окраску, — так называемый синий галит на рис. 1 приведена фотография монокристалла и исследуемого образца, вырезанного из данного монокристалла. Каменная соль, или галит, имеет химический состав NaCl и его кристаллы принадлежат кубической син-

гонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, с параметрами элементарной ячейки $a_0 = 5.640 \text{ \AA}$; координационное число $Z = 4$.

Характер и интенсивность окрашивания обуславливаются количеством γ -радиации, полученной образцом, и его чувствительностью к облучению. Последняя зависит от многих причин, главнейшими из которых являются следующие: 1) степень деформированности решётки и наличие в ней тех или иных напряжений; 2) количество и характер элементов-примесей в облучаемом материале; 3) скорость роста окрашиваемых кристаллов. Происхождение центров окраски несомненно связано с облучением галита в природе. Основным источником радиации в соляных пластах является калий (^{40}K), входящий в состав минерала сильвина (KCl) [2].

В эксперименте наблюдался акустический резонанс на ядрах ^{23}Na в кристалле галита. Параметры акустического насыщения измерялись для окрашенной и неокрашенной части образца путем перемещения приемной катушки соответственно на окрашенную или неокрашенную область монокристалла (рис. 1). Магнитные переходы (ЯМР) между уровнями ^{23}Na возбуждались на частоте 3.6 МГц, а квадрупольные спиновые переходы, индуцированные ультразвуком, на двойной ларморовской частоте 7.2 МГц (рис. 2).

Результаты измерений для прозрачного и окрашенного участков образца представлены в таблице. Из полученных данных видно, что наличие примесных центров окраски приводит к небольшому уменьшению эффективности акустического насыщения ЯМР в кристалле галита. Разница значений полуширины линии ЯМР $\Delta\nu$ для бесцветного и окрашенного участков составляет 2%; данная разница соизмерима с погрешностью, и можно утверждать, что полуширина линии не изменилась.

Проведённые ранее исследования [2] показали, что в синих окрашенных кристаллах галита обнару-

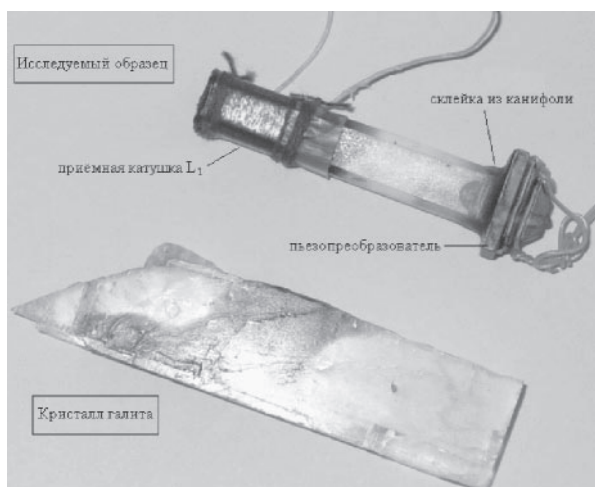


Рис. 1. Исследуемый образец и кристалл галита

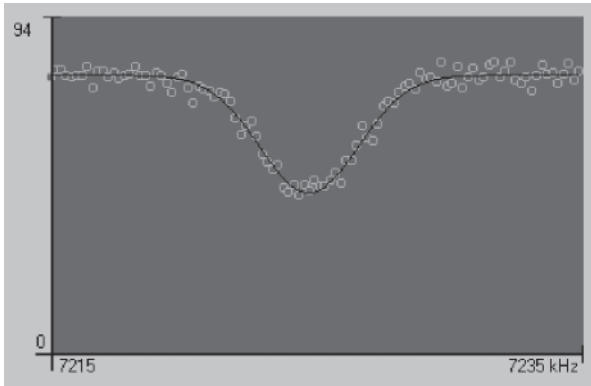
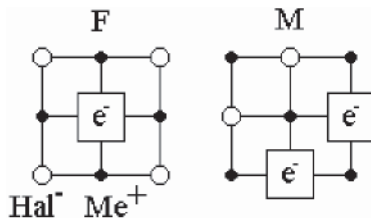


Рис. 2. Кривая акустического насыщения ЯМР, снятая с шагом 0.2 кГц

жены центры, связанные с вакансией хлора (F-центры), их агрегаты (M-центры) и комплексы — включения коллоидного натрия (^{23}Na). Для описания F-центра можно использовать простейшую водородоподобную модель. В этой модели F-центр рассматривается как электрон с эффективной массой m_0 , который захвачен кулоновским потенциалом, экранированным средой. Модель F-центра нашла прямое подтверждение с помощью электронного парамагнитного резонанса и двойного резонанса, показавших, что захваченный анионной вакансией электрон F-центра одинаково взаимодействует с шестью ближайшими окружающими его катионами. Схематическое изображение структуры F-, M-центров представлено на рисунке:



Значения параметров акустического насыщения ЯМР

Окраска	прозрачный	синий
Z ср.	0.57	0.63
ΔZ ср.	0.02	0.03
$\delta\nu$ ср., кГц	1.97	1.93
$\Delta\delta\nu$, кГц	0.03	0.11
T_1 ср., сек	15.4	15.0
ΔT_1 , сек	0.3	0.3
$W_{\text{эф}}$	0.025	0.020
$\Delta W_{\text{эф}}$	0.002	0.003

Наличие в кристалле F-центров приводит к усилению спин-фононной связи, а наличие комплексов в свою очередь к ослаблению, т.к. в части кристалла, где присутствует комплекс, кристаллическая решётка имеет сильные искажения, и вокруг комплекса образуется область с статическими градиентами электрических полей [3]. Спины, находящиеся в этой области, не участвуют в спиновой диффузии, что приводит к ослаблению спин-фононной связи. Из полученных данных видно, что эффективная вероятность в окрашенной части кристалла уменьшилась на 20 %, что свидетельствует о наличии в этой части кристалла комплексов точечных дефектов.

Литература

1. Ядерный магнитный резонанс: Межвузовский сборник / Под ред. проф. П. М. Бородина. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. 204 с.
2. Лютоев В. П., Глухов Ю. В., Исаенко С. И., Голубев Е. А. Визуализация коллоидных наночастиц в синем галите // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 253—260.
3. Столыпко А. Л. Влияние трансляционной подвижности примесей на спин-решёточное взаимодействие в кристаллах // Акустический журнал, 1994. №1. С. 174—175.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И ОБОГАТИМОСТИ ЗОЛОТО-СЕРЕБРО-КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧИНАРСАЙ (УЗБЕКИСТАН)

Е. Л. Попов, Х. А. Ахмедов, Э. А. Дунин-Барковская, Г. Р. Хабибуллаева

ГП ИМП Госкомгеологии Республики Узбекистан, Ташкент; eleonoradb@yandex.ru

На примере лабораторной и полупромышленной технологических проб проведены комплексные испытания золото-серебро-колчеданно-полиметаллической руды. Получение гравиконоцентратов производилось двумя способами: на центробежно-вибрационном концентраторе ЦВК 100-2М фирмы «ГРАНТ» (Россия) и на лабораторном концентрационном столе 30КС. Выделение флотоконцентратов осуществлялось классическим способом с ксантогенатом калия во флотационных машинах и с новыми запатентованными реагентами. Изучены формы нахождения, морфология и химический состав благородных металлов (золото, серебро), полиметаллов (свинец, цинк, медь) сочетанием оптических методов и электронного микронзондирования на приборе «JEOL» (Япония). Возможность химического растворения свободных зерен золота и серебра в самородном виде и других формах, а также невоскрываемых включений в сульфидах, кварце и других минералах изучалась с помощью методики рационального анализа (цианирования и другие химические воздействия).

Выполнены минералогические и химические исследования. По минеральному и химическому составу руда относится к золото-серебро-колчеданно-полиметаллическому типу, степень окисленности 0.1 %.

Содержания основных химических элементов в лабораторной пробе руды высокие: Au — 9.2 г/т, Ag — 44 г/т, Pb — 2.7 %, Zn — 3.26 %, Cu — 0.31 %, в полупромышленной значительно ниже: Au — 1.5 г/т, Ag — 13.5 г/т, Pb — 0.3 %, Zn — 0.5 %, Cu — 0.03 %.

Основные рудные минералы: пирит, сфалерит, галенит, блеклая руда, золото; нерудные: кварц, серицит, полевые шпаты.

Золото присутствует в самородном виде, образует включения в пирите, сфалерите, блеклой руде, реже в галените, бурноните, кварце и на границе их зерен. По размерности относится к очень мелкому и пылевидному классам (1—50 мкм). Золотинки имеют овальную или удлиненную форму, размещены в пустотах, трещинах и в зернах сульфидов без видимой трещиноватости и отлагавшиеся, по-видимому, синхронно с их ростом. При дроблении часть золотин вскрывается.

Рациональным анализом и минералогическими исследованиями установлено, что 54.7 % от всего золота в пробе полностью или частично вскрылось при измельчении и цианируется. Микрочастицы и наночастицы золота, находящиеся внутри зерен сульфидов и освобождающиеся только при их растворении, составляют 33.6 %. Внутри оксидов и гидрооксидов железа находится еще 14.4 % золота в самородном виде, по-

крытое их пленками, 0.7 % золота образует микровключения размером 1—2 мкм и мельче в породообразующих минералах (серицит, кварц).

Серебро находится в основном в блеклой руде, образуя по данным микронзондового анализа локальные концентрации до 7 %. По результатам рационального анализа с сульфидами связано 93.3 % всего серебра в руде. В эту группу попадает серебро, образующее изоморфную примесь в блеклой руде, а также, вероятно, и в других сульфидах, но ниже чувствительности микронзондового анализа — 0.01 %. На долю других форм приходится 6,5 % от всего серебра. В том числе, 1,5 % входит в состав самородного золота (до 10 % серебра в золотилах) и образует выделения самородного серебра. С оксидами железа связано еще 0.8 % от общего количества серебра. А 4.2 % серебра, т.е. 2 г/т, находится в породообразующих минералах в виде невоскрываемых микровключений сереброносных минералов.

Наиболее продуктивна на золото и серебро жильная кварц-пирит-сфалерит-галенит-блеклорудная парагенетическая ассоциация минералов. Ассоциация арсенопирит-сфалерит-галенитовая с небольшим количеством блеклой руды и бурнонита в поздних кварц-карбонатных прожилках не представляет интереса на золото и серебро.

Свинец в лабораторной пробе имеет высокое содержание — 2.7 % и на 97—95 % присутствует в форме галенита, а оставшиеся 3—5 % — в виде бурнонита и англезита. Цинк в руде образует высокие концентрации — 3.26 %, представлен на 99 % сфалеритом, клеофаном. Не более 1 % от его общего содержания находится в блеклой руде. В сфалерите имеется до 1 % изоморфной примеси кадмия. В гравиконоцентрате значительная часть зерен пирита, сфалерита и галенита индивидуализированы или образует сростки друг с другом.

При гравитационном обогащении руды месторождения Чинарсай на концентрационном столе при крупности $-0.315+0$ мм получен концентрат, содержащий 79.5 г/т Au; 170.75 г/т Ag; 1 % Cu; 10.8 % Zn и 9.8 % Pb при извлечении металлов 95.0; 67.6; 73.66; 78.84 и 83.2 % соответственно. На аппарате ЦВК за первый цикл получен коллективный концентрат, содержащий 94.5 г/т Au и 191 г/т Ag; 1 % Cu; 7.6 % Zn; 6.97 % Pb при извлечении металлов 61.92; 25.7; 21.43; 14.92 и 35.61 % соответственно. За второй цикл получен продукт, содержащий 34.24 г/т Au и 180 г/т Ag; 1.1 % Cu; 10.6 % Zn; 13.2 % Pb при извлечении металлов 17.1; 18.46; 18; 15.85 и 51.39 % соответственно. За три цик-

ла получен концентрат, содержащий 33.5 г/т золота, 211.8 г/т серебра, 1.17 % Cu при суммарном извлечении металлов 75; 51.06 и 46.8 % соответственно. При флотационном обогащении руды месторождения Чинарсай с традиционными реагентами при загрузке бутилового ксантогената калия (БКК) — 150 г/т в открытом цикле получен коллективный концентрат, содержащий 1.56 % Cu; 15.4 % Zn; 12.2 % Pb; 49.6 г/т Au и 217.25 г/т Ag при извлечении металлов 92.4; 92.68; 89.75; 95.5 и 94.53 % соответственно. В опытах по принципу непрерывного процесса получен концентрат, содержащий 1.57 % Cu; 12.94 % Pb; 19.6 % Zn; 41 г/т Au и 248.5 г/т Ag при извлечении металлов 94.2; 90.3; 97.74; 83.1 и 96.6 % соответственно. При 50 % загрузке БКК (75 г/т) с добавкой 200 г/т ПС («кек-отход» завода «Максам-Чирчик») в открытом цикле получен черновой коллективный концентрат, содержащий 2.64 % Cu; 12.85 % Zn; 18.68 % Pb; 70 г/т Au и 397.5 г/т Ag при извлечении металлов 89.6; 77.7; 83.6; 86.39 и 90 % соответственно. При загрузке БКК — 70 г/т и ПБ-1 (синтезирован из отходов «Ташвинзавода») — 70 г/т в замкнутом цикле получен черновой концентрат, содержащий 1.43 % Cu; 15.56 % Zn; 14.2 % Pb; 41.8 г/т Au и 262 г/т Ag при извлечении металлов 91.0; 93.1; 88.6; 92.45 и 95 % соответственно. При цианировании руды получено извлечение золота в раствор 72.9 %, серебра 48.1 %. В полупромышленных условиях на установке ОАО «Ингичкинская ОМТЭ» с БКК (расход 50 г/т в основную и 25 г/т в контрольную операции флотации) получен флотоконцентрат, содержащий в среднем 3.76—4.16 % Zn, 2.16 % Pb, 4.53 г/т Au и 76.67 г/т Ag, при извлечении металлов 96.48; 92.85; 46.21; 94.64 % соответственно. Испытывались также новые реагенты ПС, СД-1, ПБ-1.

При испытаниях реагента ПС — 200 г/т в сочетании с БКК (30+15 г/т) получен концентрат, содержащий в среднем 3.82—4.33 % Zn, 2.15—2.22 % Pb, 4.92 г/т Au и 84.19 г/т Ag, при извлечении металлов 96.26; 92.4; 44.23; 84.87 %, что практически одинаково с показателями с одним БКК.

Загрузка реагента СД-1 (синтезирован из отходов предприятия «Навои-Азот») в количестве 10+5 г/т вместо ксантогената позволило сократить выход концентрата до 6.6 %. Содержание в нем серы снизилось до 10.46 % (против 16.98 % с одним БКК). Качество коллективного концентрата по содержанию цветных металлов резко возросло. Содержание цинка повысилось до 7.09—9.21 %, свинца до 4.4—4.98 %. Это свидетельствует о селективности действия реагента СД-1 по отношению к сульфидам цветных металлов, которые извлекаются на 91.93 и 90.73 %. Пирит при этом флотируется гораздо слабее: извлечение серы составило всего 25.09 % (против 85.35 % с БКК). Таким образом, СД-1 можно рассматривать как селективно действующий собиратель для сульфидов цветных металлов.

В сочетании с БКК даже при его расходе 15+7.5 г/т пирит флотируется вместе с сульфидами свинца и цинка. При выходе концентрата 10.88 % в него извлекает-

ся 82.85 % серы, 96.0 % цинка и 92.77 % свинца. Фактическое извлечение золота повысилось до 51.22 %. Основные показатели остались на уровне показателей с расходом БКК 50+25 г/т. Аналогичные показатели получены при расходе БКК-30+15 г/т. При снижении расхода СД-1 до 5+2.5 г/т (БКК 30+15 г/т) показатели по извлечению цветных металлов увеличиваются: цинка до 96.4 %; свинца до 93.07 %. Также увеличивается извлечение пирита до 84.12 %. Выход концентрата также повышается до 12.6 %. Однако качество его по цветным металлам снижается (содержание цинка 3.72—3.82 %; свинца 1.87—2.29 %).

Реагент ПБ-1 так же, как и СД-1, является селективным по отношению к сульфидам цветных металлов. Он хуже флотирует пирит (извлечение серы 33.6 %, выход концентрата 9.91 %), в то время, как извлечение цинка составило 92.96 %, свинца 90.93 %. В сочетании с БКК селективность действия ПБ-1 снижается. Повышается извлечение серы до 82.41 %, цинка до 95.26 %, свинца до 91.98 %. Качество концентрата повышается: при использовании одного ПБ-1 вместо БКК: содержание цинка в концентрате составило 6.41 %, свинца 3.33 %; в сочетании с БКК содержание цинка в концентрате снижается до 4.03 %, свинца до 2.19 %.

Совместное применение новых реагентов (кроме ПБ-1) в сочетании с БКК (15+7.5 г/т) позволяет получить показатели близкие к показателям с расходом одного БКК-50+25 г/т. Извлечение цинка составляет 96.09 %, свинца — 92.52 %, золота — 51.64 (факт), серы 95.09 % (сравните 96.48; 92.85; 46.21; 95.69; с БКК 50+25 г/т соответственно). Выход концентрата при этом меньше 10.35 % (против 13.82 %), качество его выше: содержание цинка 4.34 % (против 4.16 %), свинца 2.34 (против 2.15 %), золота 6.55 г/т (против 4.53 г/т) и серебра 99.23 г/т (против 76.67 г/т).

Во всех вариантах содержание золота в хвостах флотации оказалось менее 0.2 г/т, серебра около 0.5 г/т, что свидетельствует об эффективной флотации золота и серебра из пульпы. Однако во флотоконцентратах содержание золота не превышало 3—5 г/т. Фактическое извлечение золота в концентрат оказалось равным 41—45 %, серебра 75—93 %. Это является следствием осаждения тяжелых частиц свободного золота в мельницах и постели классификатора. Пробы исходной руды и постели классификатора обогащались на концентрационном столе. При гравитационном обогащении руды в концентрат извлекается 39.0 % золота и 12.0 % серебра. Концентрат стола содержал 77.0 г/т золота, 169 г/т серебра, 1.51 % цинка и 2.62 % свинца. Из постели классификатора извлекается 59.32 % золота и 8.86 % серебра при содержании в концентрате 3.3 кг/т золота и 826 г/т серебра. Интересно, что цинк и свинец концентрируются преимущественно в продуктах (хвостах) перемешивания основного концентрата. Можно с уверенностью сказать, что на действующей фабрике необходимо предусмотреть цикл гравитационного обогащения руды для извлечения свободного золота.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЕСТЕСТВЕННОГО РАСПАДА ИЗОТОПОВ ЭЛЕМЕНТОВ (НА ПРИМЕРЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ)

А. Я. Пшеничкин

Томский политехнический университет, Томск; lev@tpu.ru

В настоящее время, в связи с использованием зондовых и просвечивающих электронных микроскопов, стало возможным «рассмотреть» состояние вещества, размерностью от одного и менее нанометров. На этой основе формируются новые науки, в том числе наноминералогия и наногеохимия, объектом исследования которых является зона перехода от атома элемента, через кластеры, наночастицы до кристаллов и поведение наночастиц минералов в природных процессах и экспериментах [3, 6].

В золоторудных, комплексных золото-платиноидных, золото-платиноидно-редкометалльных и других типах месторождений наряду со свободным видимым золотом и минералами платиновой группы, встречаются самородные благородные металлы в виде наночастиц размером 1—30 нм, что было показано для Сухоложского и других золоторудных месторождений, локализованных в черносланцевых толщах [2, 4]. При этом содержание ЭПГ достигает промышленно значимых концентраций. Золото и ЭПГ концентрируются, в основном, в пирите, арсенопирите и углеродистом веществе. Благородные металлы из таких руд трудно извлекаются при обогащении и руды этих месторождений относятся к так называемым «упорным рудам».

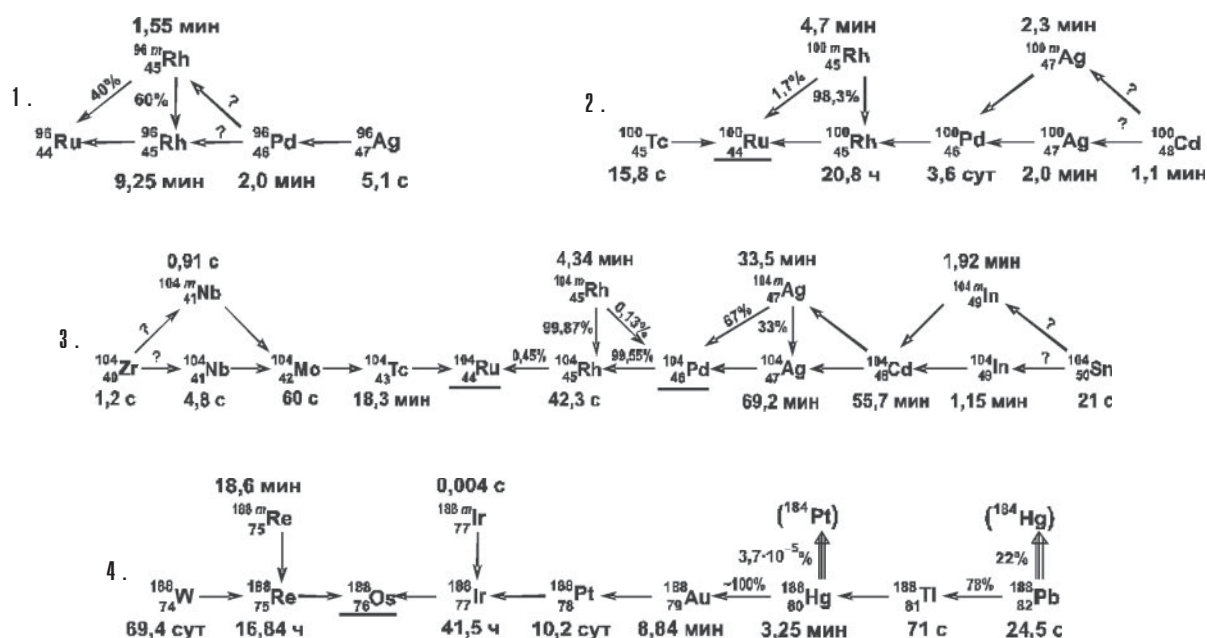
Традиционно считается, что отложения золота и ЭПГ в пиритах, арсенопиритах и других минера-

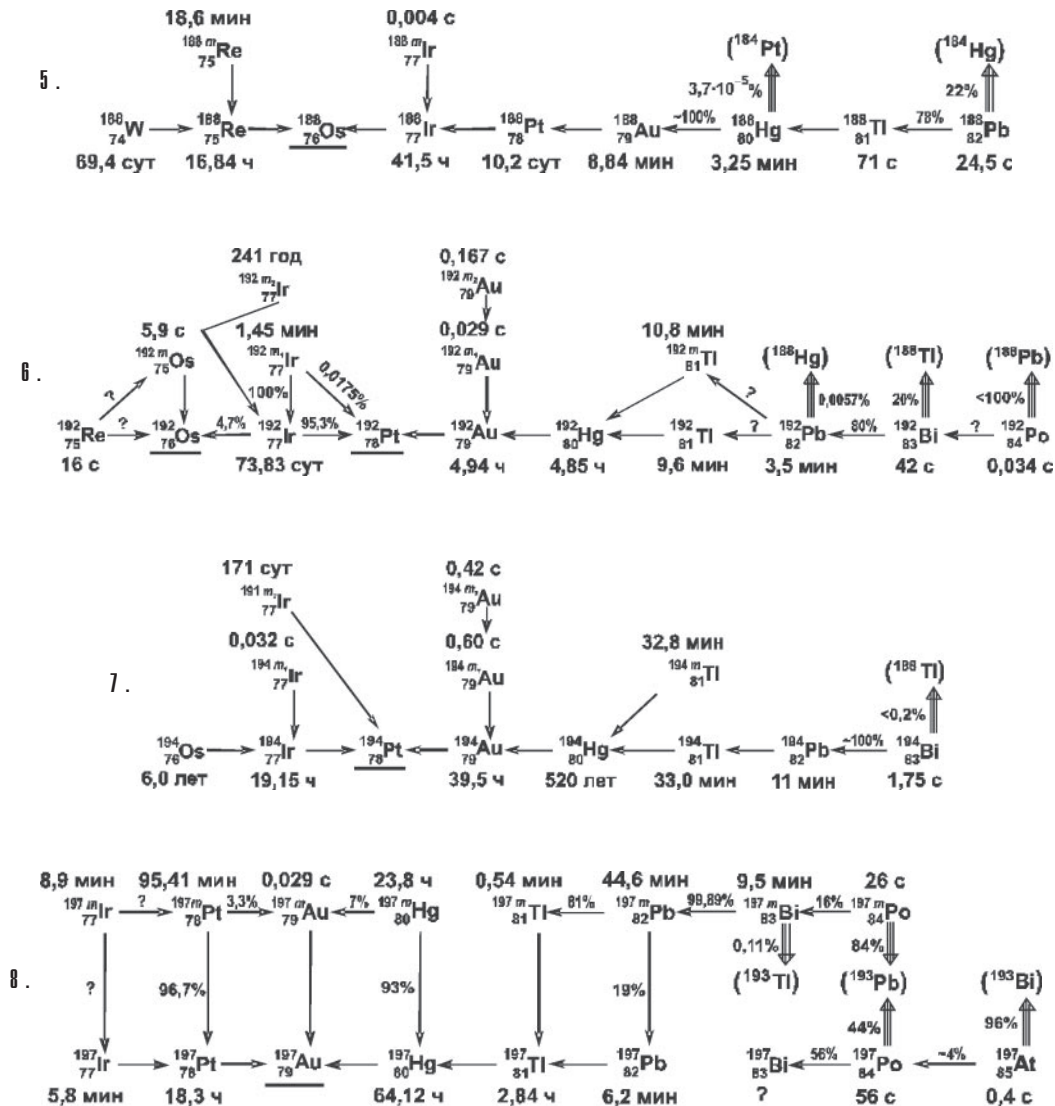
лах происходило в результате гидротермальной деятельности при определенных термодинамических условиях системы. Однако в природе существует и другой механизм образования наночастиц благородных (да и других) металлов: образование элементов (изотопов) за счет радиоактивных превращений изотопов, которое в природе очень широко осуществляется [1].

В настоящее время известно 273 стабильных и около 1700 радиоактивных изотопов [5]. Хотя «стабильность» для стабильных изотопов понятие, по видимому, относительное, так как стабильный изотоп $^{204}_{82}\text{Pb}$ имеет период полураспада около 10^{50} лет.

В природе, кроме естественных неустойчивых (радиоактивных) элементов (уран, торий), почти у всех элементов периодической системы Менделеева существуют стабильные и радиоактивные изотопы, количество которых у элементов от 1 до 10 (у олова).

Радиоактивные превращения изотопов осуществляются путем α - и β -распада, электронного захвата и спонтанного деления ядер. Самопроизвольное превращение атомных ядер происходит по закону радиоактивного распада, согласно которого скорость распада (т.е. число ядер распадающихся в единицу времени) пропорциональна количеству не распавшихся ядер в данный момент времени. Скорость распада радионуклида можно характеризовать через величи-





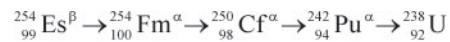
Примечание. В радиоактивных цепочках используются следующие знаки: \rightarrow — образование нуклида данной изобарной цепочки; \Rightarrow — образование нуклида, относящегося к другой изобарной цепочке в результате б-распада или спонтанного деления; стабильные нуклиды в цепочках подчеркиваются.

ну периода полураспада T — времени, в течение которого распадается половина имеющегося числа атомов радионуклида.

Среди тяжелых естественных радиоактивных элементов конца периодической таблицы Менделеева известно 3 радиоактивных семейства: $^{238}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$, $^{232}_{90}\text{Th}$, которые через чередование ряда α - β -распадов превращаются в стабильные изотопы $^{206}_{82}\text{Pb}$, $^{207}_{82}\text{Pb}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$ соответственно. Кроме того, на ранних этапах развития Земли существовал ряд нептуния $^{237}_{93}\text{Np}$. Члены этого ряда получены в результате искусственных ядерных реакций.

Исследование изотопов искусственных трансурановых элементов и нейтронных ядерных реакций значительно расширило наше представление о радиоактивных рядах. Оказалось, что естественные радиоактивные ряды представляют собой только часть радиоактивных семейств, значительно более обширных и включающих в себя многочисленный набор радиоизотопов. Например, найдено, что эйнштейний-254

испытывает β -распад и четыре последующих α -распада, превращается в уран-238 [7]:

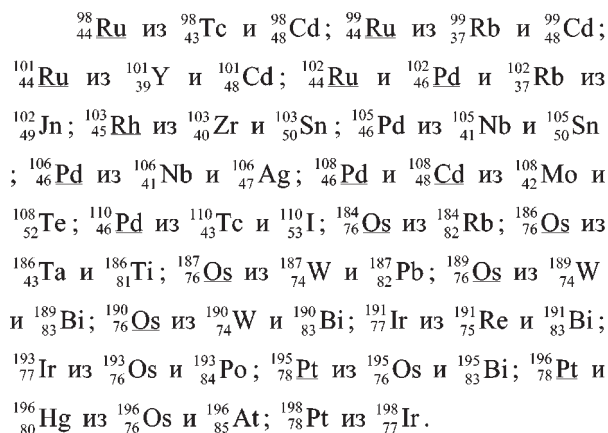


Неустойчивые радиоактивные изотопы элементов распадаясь, переходят в новые радионуклиды и, в конечном счете, радиоактивные превращения заканчиваются стабильным изотопом, образуя так называемые радиоактивные цепочки. В зависимости от схемы распада ядер радиоактивнее цепочки могут быть простыми (линейными) и сложными (с ветвлениями). Доля превращения материнского радионуклида в дочерние характеризуется коэффициентом ветвления и выражается в процентах по отношению ко всем видам превращений данного ядра.

Ниже приведены примеры радиоактивных цепочек изотопов, в результате радиоактивных превращений которых образуются стабильные изотопы элементов платиновой группы и золота [1].

Кроме того, стабильные изотопы благородных металлов образуются и в других радиоактивных це-

почках. Здесь для краткости показаны только крайние члены изобарных цепочек (левый и правый) и стабильный изотоп.



Таким образом, в результате радиоактивных превращений радионуклидов образуются стабильные изотопы благородных металлов, которые могут накапливаться в минералах в виде наночастиц и вносить определенный вклад в содержание того или иного элемента в минерале или породе.

Здесь не обсуждается процесс образования значительных скоплений рудных компонентов, вплоть до промышленно значимых, за счет радиоактивного рас-

пада радионуклидов. Хотя данный вопрос неоднократно поднимался П.А. Корольковым в середине 50-х годов XX века и обсуждался на сессиях Ученого Совета (и других совещаниях) Горно-геологического института Уральского ФАН СССР.

Литература

1. Гусев Н. Г., Дмитриев П. П. Радиоактивные цепочки: Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1988. 112 с.
2. Дистлер В. В., Митрофанов Г. Л., Немеров В. К. и др. Форма нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 6. С. 467—486.
3. Конеев Р. И. Наноминералогия золота эпиптермальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). СПб: DELTA. 2006. 220 с.
4. Коробейников А. Ф. Платинометалльные месторождения. Т. III. Комплексные золото-редкометалльно-платиноидные месторождения. М.: Научный мир. 2004. 236 с.
5. Куликов И. С. Изотопы и свойства элементов: Справочник. М.: Металлургия. 1990. 120 с.
6. Моисеенко В. Г. Вопросы наногеохимии золота // Наногеохимия золота: Труды Симпозиума. Владивосток: Дальнаука. 2008. С. 6—30.
7. Пшеничкин А. Я., Рихванов Л. П., Шубин Г. В. Методы определения возраста горных пород и минералов. Учебное пособие. Томск: ТПИ. 1978. 93 с.

О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ РОССЫПИ ИЧЕТЬЮ С ПОМОЩЬЮ РАЗНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Э. С. Щербаков

Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар

На Среднем Тимане, в среднем течение р. Пижмы, располагается позднейфельская полиминеральная россыпь Ичетью, россыпное поле которой занимает 90 км². Синеручейским разломом тиманского простирания и поперечным разломом субпараллельным разведочной линии 998 оно разделено на три разведочных участка: Ичетью на юго-западе; Золотой камень и Сидоровский на северо-востоке. Продуктивный горизонт образует основание пижемской свиты (D₂^с) и залегает на размытой поверхности малоручейской свиты (D₁[?]) или на породах фундамента (PR₂). Борта рытвин и промоин подстилающей поверхности покрыты дресвой, щебнем и глыбами пород малоручейской свиты, образующими брекчии склонов. Сами промоины заполнены слоями конгломератов, гравелитов, песчаников, алевролитов и глин, наклоненных под углом 10—15° к общему наслению пород. Эти отложения мощностью от 0 до 5 м, относимые к образованиям конусов выноса, с размытием перекрываются слоями песчаников с лин-

зами мелкогалечных конгломератов и гравелитов, так называемыми пудингами. На возвышенных местах разделяющих крупные промоины, пудинги могут залегать прямо на подстилающей поверхности малоручейской свиты.

В обнажении Золотой камень крупная промоина заполнена конгломерато-брекчиями, состоящими из угловатых обломков подстилающих пород и перемытыми гравелитами и песчаниками с кварцевой галькой, на которых со следами размыва залегают разнозернистые песчаники со слоистостью крупной ряби волнения. Следовательно, отложения на участках Ичетью и Золотой камень отличаются по структурно-текстурным признакам и характеру залегания.

Главными минералами в этих отложениях являются лейкоксен, циркон и ильменит, содержание которых изменяется от нескольких до 40—80 % тяжелой фракции, к ним примыкает рутил; фоновые минералы — турмалин, гранат, ставролит, анатаз, сфен обычно составляют доли процента, но могут дости-

гать 10—15 %. Особую группу образуют редкометалльные и редкоземельные минералы, составляющие первые проценты или их доли: ильменорутит, колумбит, куларит, ксенотим. Особый интерес вызывают золото и алмазы.

Первое обобщение данных минералогических анализов, полученных при проведении геолого-разведочных работ, выполнили А. А. Константиновский и А. Е. Цаплин с соавторами. Они описали золото и три ассоциации россыпных минералов: 1) редкометалльные и редкоземельные; 2) алмаз и предположительно кимберлитовые минералы; 3) минералы ассоциации титано-циркониевых россыпей, — и рассмотрели варианты возможных источников сноса.

Таковыми могут быть углеродистые сланцы Тимана с проявлениями золотой минерализации, более молодые дайки пикритов с карбонатитами и поля щелочных метасоматитов, содержащих редкометалльно-редкоземельную минерализацию, а так же доверженедевонские кимберлиты.

Происхождение россыпи они связывали с обогащением гравийно-галечного материала рудными минералами в процессе аллювиального и пролювиального переноса и с последующей переработкой его в волно-прибойной зоне наступавшего моря.

С таким определением генезиса россыпи не согласились Н. Г. Патык-Кара и Н. Г. Шевелев. Они исследовали методом главных компонент (ГК) неоднородности минерального поля по более чем 2000 анализов из всей россыпи и, в том числе, по 492 образцам из продуктивного горизонта [7]. В результате связи ГК с ассоциациями минералов продуктивного горизонта выглядят так:

ГК1 — пироксены, халькопирит, барит, ставролит, гидроокислы Fe, корунд, сидерит — 9.7 % («метаморфические» или фоновые минералы);

ГК2 — ильменорутит, колумбит, ставролит, монацит — 7.5 % (редкометалльные или продуктивные минералы);

ГК3 — циркон, рутит, амфибол — 6.1 %;

ГК4 — фосфаты, корунд, барит, амфибол, ильменит, золото — 5.8 %;

ГК5 — эпидот, лейкоксен, кианит, рутит, брукит, турмалин, силлиманит — 4.4 %.

Первая и вторая компонента отражают доли или «веса» минералов метаморфических пород и щелочных комплексов и свидетельствуют о принадлежности россыпи Ичетью к образованиям россыпей ближнего сноса и формировании ее в пролювиально-аллювиальном конусе выноса, за пределами которого поток образовавший россыпь, поворачивал на северо-восток в сторону прибрежно-морских отложений.

В противоположность таким образованиям в россыпях, сформированных на выровненных аккумулятивных берегах, доля ГК1, описывающая основную продуктивную ассоциацию может превышать 85 %, а на абразионно-аккумулятивных берегах доля ГК1 может составлять 45—50 %.

Третья, четвертая и пятая компоненты, обладают очень малым «весом», что свидетельствует о слабом проявлении гидродинамической сортировки обломочных зерен, поэтому роль главных минералов циркона, ильменита и лейкоксена не рассматривается и, указывается на то, что несмотря на независимое положение лейкоксена, он все же может ассоциироваться с аутигенными минералами.

Б. А. Макеев [1] использовал факторный анализ для определения влияния малоручейской свиты на минеральный состав продуктивного горизонта россыпи Ичетью. Оказалось, что нижняя пачка малоручейской свиты могла быть промежуточным коллектором для минералов титана и, возможно, золота.

Статистические методы исследований не раскрыли в полной мере влияния динамики среды осаждения на распределение минералов, видимо, потому, что применительно к ним ведущим является процесс разделения минералов по гидравлической крупности зерен. Этому процессу большое внимание уделялось в работах академика Н. Н. Шилов и его последователей. Изучая минералогию тяжелой фракции аллювия Б. М. Осовецкий [2] показал полное совпадение кривых распределения значений гидравлической крупности минералов легкой и тяжелой фракций в песках различного гранулометрического состава. Это является теоретическим обоснованием динамической диаграммы, полученной эмпирическим путем [4, 5] и используемой в настоящей работе (рис. 1). Суть диаграммы состоит в том, что циркон и ильменит характеризуются весьма близкими значениями гидравлической крупности их зерен, которые заметно отличаются от таковой зерен лейкоксена. По вертикальной оси диаграммы возрастает энергия потоков (Le), а по горизонтальной оси энергия волн в бассейне седиментации ($J_{lm}+Zr$).

Исследования проводились по пробам, отобранным с поверхности плотика продуктивного горизонта и пробам, отобранным непосредственно выше них, т.е. интервал опробования составлял около 0.5 м (110 проб на участках Золотой камень и Сидоровский, и 90 проб на участке Ичетью). Затем, распределение минералов по площади изучалось на соответствующих схемах изоконцентрат.

Выяснилось, что на обоих участках изоконцентрата лейкоксена 20 % оконтуривает конусы выноса, внутри которых образовались языки с повышенными содержаниями лейкоксена до 30—80 % и содержанием циркона и ильменита около 10—15 %. Между языками содержания циркона возрастают до 20—30 %. Отличия конусов выноса состоят в том, что на участке Ичетью, из-за густой сетки шурфов и канав, в языках конуса выноса каждый из минералов, лейкоксен, циркон и ильменит может фиксировать положение отдельных русел. Алмазы связаны с этими отложениями, но количество и качество их с приближением к дистальному краю конуса снижается, а в песчаниках с пудингами алмазы практически отсутствуют. В пробах, где были установлены алмазы, содержание хромшпинне-

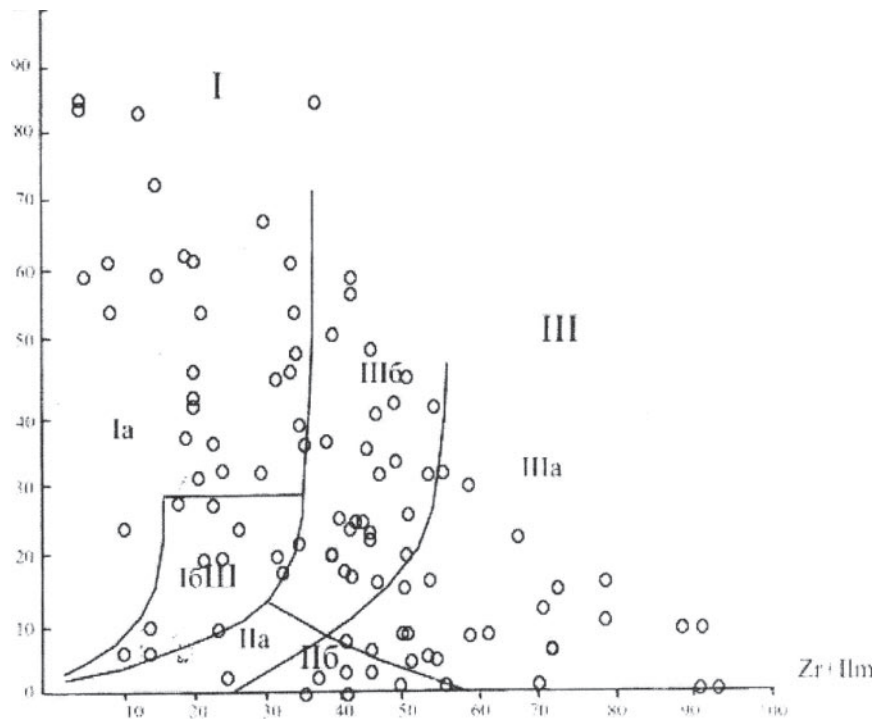


Рис. 1. Динамическая диаграмма о-гравелитов и песчаников россыпи Ичетью.

По вертикальной оси отложены содержания лейкоксена (Le), по горизонтальной оси отложены содержание циркона и ильменита (Ilm+Zr). I — поле осадков, отлагавшихся под действием направленного потока на суше и в прибрежной части: Ia — речные и дельтовые осадки, Ib — осадки временных потоков, их выносов в мелководные водоемы (озера) и бассейновые осадки; II — поле осадков, образовавшихся в относительно спокойных гидродинамических условиях: IIa — лагунные осадки, IIb — осадки морских течений и относительно глубоководных отложений; III — поле интенсивных движений морской воды: IIIa — осадки волнений морского мелководья, IIIb — осадки пляжей баровые и дельтовые

лидов и монацита превышают 1 %, колумбита достигает 3—7 %, а ильменорутила 10—13 %. Золото так же сконцентрировано в базальном пласте. В нем встречаются участки с весьма высокими содержаниями золота. Форма таких участков неправильная вытянутая по горизонтали и иногда пересекающая границы соседних слоев конгломератов или гравелитов. Вероятно, это связано с явлением инфильтрационного переноса тонкого обломочного материала, в том числе и золота. В песчаниках с пудингами, перекрывающих базальные слои, содержание золота заметно снижается. Содержания лейкоксена убывают с приближением к дистальной части конуса, тогда как количество ильменита и особенно циркона в том же направлении увеличивается, в связи с чем циркон-ильменит-лейкоксеновая ассоциация постепенно сменяется ильменит-циркон-лейкоксеновой. На юго-западе россыпи лейкоксен в большинстве случаев является доминирующим минералом, тогда как, на северо-востоке ее преобладает циркон. Соответственно изменяются и минеральные ассоциации (рис. 2).

На востоке и северо-востоке россыпного поля граница конуса участков Золотой камень и Сидоровский размыва. Ее место занимают высокие концентрации ильменита до 40 % и циркона до 84 %. Они образуют две полосы северо-западного простирания, отвечающие зоне волнения морского мелководья, где возникали береговые валы или бары. Западнее ее размыв и конус выноса и на этой площади, видимо, фор-

мировались пляжи. Здесь обнаружены мелкие кристаллы алмаза.

На участке Золотой камень хромшпинелиды, редкоземельные и редкометалльные минералы образуют ровный фон на уровне знаков, алмазы мелкие, хуже по качеству и встречаются гораздо реже, к тому же по дефектам азотной системы они отличаются от алмазов участка Ичетью. Указанные различия в распределении минералов отчетливо видны на схеме размещения минеральных ассоциаций, которые отражают историю формирования россыпи, неоднородности ее минерального поля и образования его под влиянием двух источников сноса, располагавшихся юго-западнее и северо-западнее по отношению к россыпному полю. В последние годы Л. В. Махлаевым развиваются представления о том, что такими источниками могут быть пикриты с карбонатитами, и полями щелочных метасоматитов [3].

В распределении минеральных ассоциаций по площади россыпного поля отчетливо проявляется влияние сортировки минералов по гидравлической крупности зерен по мере удаления их от источников сноса, особенно при переходе от континентальных отложений к прибрежно-морским.

Применявшиеся методы выделения минеральных ассоциаций, главных компонент и динамической диаграммы показали, что: 1. Россыпь Ичетью образовалась в условиях пролювиально-аллювиального конуса выноса. 2. Критериями такого генези-

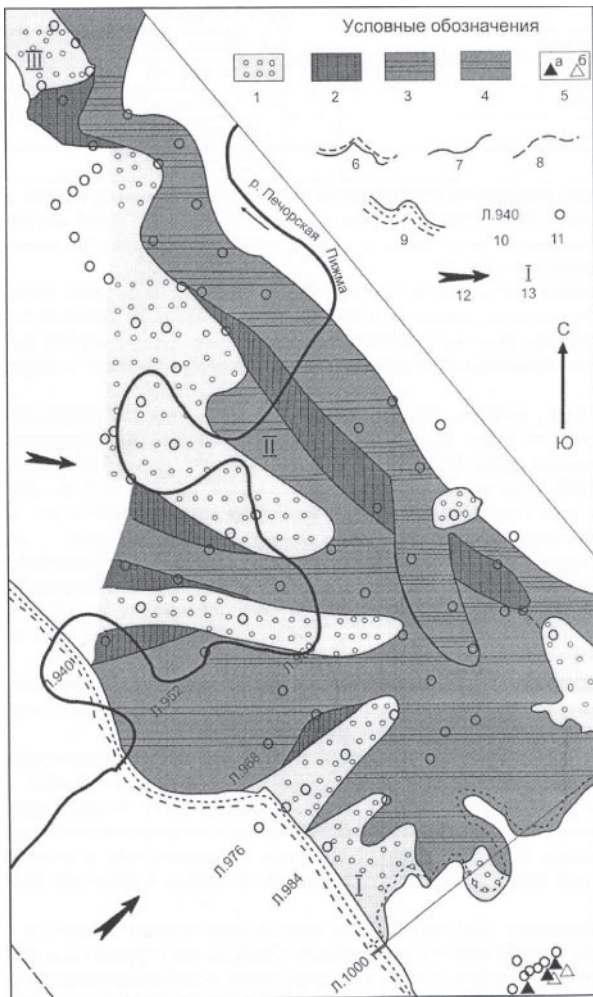


Рис. 2. Схема размещения минеральных ассоциаций россыпи Ичетью

1—4 — минеральные ассоциации: 1 — циркон-ильменит-лейкоксеновая, 2 — циркон-лейкоксен-ильменитовая, 3 — лейкоксен-ильменит-цирконовая ($Zr > 20\%$), 4 — лейкоксен-ильменит-цирконовая ($Zr < 20\%$); 5 — минералы: а — хромдиоксид, б — оливин; 6 — южная граница пижемской свиты; 7—8 — границы ассоциаций: 7 — установленная, 8 — предполагаемая; 9 — надвиг; 10 — разведочная линия и ее номер; 11 — скважина; 12 — направление сноса обломочного материала; 13 — разведочный участок: I — Ичетью, II — Золотой камень, III — Сидоровский

са являются значения первой и второй главных компонент или положение точек образцов на динамической диаграмме. 3. Схема распределения минеральных ассоциаций на площади россыпного поля представляет собой фациально-динамическую модель россыпи. 4. Алмазы в россыпь Ичетью поступали из двух источников, вполне вероятно, что таковыми служили щелочные матасоматиты Четлаского камня.

Литература

1. Макеев А. Б., Дудар В. А., Макеев Б. А. Проверка гипотезы о возможных источниках полезных компонентов месторождения Ичетью // Сыктывкарский минералогический сборник № 32. С. 117—123.
2. Осовецкий Б. М. Тяжелая фракция аллювия. Иркутск: изд-во Иркутского университета, 1986
3. Пыстин А. М., Махлаев Л. В., Цыганко В. С., Щербаков Э. С. Потенциально алмазоносные магматические комплексы и терригенные алмазоносные отложения Среднего Тимана // Проблемы прогнозирования и поисков месторождений алмазов на закрытых территориях. Материалы конференции посвященной 40-летию ЯНЦСП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА». г. Мирный. Якутск: Изд. ЯНЦ СО РАН. 2008. С. 97—102.
4. Щербаков Э. С. Терригенный девон западного склона Северного Урала. Л.: Наука, 1977.
5. Щербаков Э. С., Плякин А. М., Битков П. П. Река, дельта или море? О природе алмазоносной россыпи Ичетью // Вестник Института геологии, №5 2001.
6. Щербаков Э. С., Плякин А. М., Шаметько В. Г., Битков П. П. Россыпная алмазоносность девонских терригенных отложений Тимана // Геология алмазов настоящее и будущее. Воронеж: ВГУ, 2005. С. 382—386.
7. Patyk-Kara N. G. and Shevelev A. G. Inhomogeneity of the Mineral Field of Complex Polymineral Placers // Lithology and Mineral Resources. Vol. 35, № 2, 2000. P. 109—120. Translated from *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, № 2, 2000. P. 132—145.

КОНУСЫ ВЫНОСА В ТЕРРИГЕННЫХ ТОЛЩАХ ФАНЕРОЗОЯ ТИМАНО-УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Э. С. Щербakov

Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар

На западном склоне Приполярного и Северного Урала, на Тимане и в примыкающей к нему Вычегодско-Сысольской мегавпадине широко распространены терригенные толщи, в которых присутствуют отложения конусов выноса. Самые древние перекрывают маньинскую и лаптопайскую свиты доуралид в бассейне рек Кожим, Косью и Вангыр на Приполярном Урале. Они рассматривались в составе тельпосской свиты O_{1r} , разделенной вслед за И. Р. Фомишиным на четыре толщи: A_1 , A_2 , В и С [3].

На контакте тельпосской свиты и доордовикских образований распространена маломощная (2—5 м) пачка брекчий с угловатыми и слабо окатанными обломками, по составу отвечающими подстилающим породам, в связи с чем брекчии рассматриваются как склоновые образования. На них залегают конгломераты и гравелиты толщи A_1 , образующие в бассейне рр. Вангыра и Хароты линзовидное тело вытянутое с СЗ на ЮВ вдоль водораздела между этими реками. Максимальная мощность конгломератов 180 м, но к СВ и ЮЗ она может сокращаться до 0. В составе галек преобладают кварц и кварциты, присутствуют обломки кислых и редко основных эффузивов, количество которых возрастает до 23 % вдоль юго-западного края конгломератного тела. Конгломераты характеризуются плохой сортировкой и разной степенью окатанности галек, линзовидной формой слоёв, переслаиванием их с линзами гравелитов и гравийных песчаников, слабо выраженной наклонной слоистостью, падающей на С-СВ по южному склону долины р. Хароты и Ю-ЮВ по её северному склону. Это указывает на существование в то время прогиба юго-восточного простиранья, заполнявшегося с его бортов. Наиболее крупные гальки и валуны до 17—20 см приурочены к средней части слоев и линз, которые располагаются в средней части всей толщи в целом. На левобережье р. Косью, т. е. северо-восточном ограничении прогиба конгломераты толщи A_1 подстилаются песчано-гравелитовой толщиной мощностью 90—100 м и перекрываются гравелитами и гравийными песчаниками толщи A_2 , которые обладают таким же составом и плохой сортировкой, что и конгломераты. Но в них отчетливо видна диагональная косая слоистость, указывающая на отложение материала однонаправленными потоками. В песчаниках верхней части пачки появляется волнистая слоистость. Поля распространения гравелитов и песчаников последовательно смещаются на восток и к краям прогиба. Поэтому конгломераты, гравелиты и песчаники толщ A_1 и A_2 отвечают соответ-

ственно вершиной, всерной и, возможно, периферийной (фация разливов) частями крупного конуса выноса. Такие же конгломераты и гравелиты описанные М. В. Монастыршиной в верховьях р. Манарага служат связующим звеном с одновозрастными отложениями хр. Малдынырд.

Конгломераты и гравелиты толщ A_1 и A_2 с разрывом и азимутальным несогласием перекрывают вишневые конгломераты, гравелиты, песчаники и алевролиты с линзовидными прослоями сланцев образующие нижнюю часть толщ В, в которой вместе с обломками кварца и кислых эффузивов значительную часть составляют угловатые обломки вишневых глинистых сланцев, достигающие 10—40 см. Максимальная мощность переслаивания указанных пород (100 м) установлена на юго-западе площади в разрезе руч. Большого, откуда на север, запад и восток мощности заметно сокращаются. В верхней части толщи в песчаниках и алевролитах преобладает горизонтальная слоистость, а на северо-востоке площади появляются голубовато-зеленовато-серые сланцы. Это свидетельствует о том, что отложения толщи В являются выносами временных потоков в мелководный бассейн, формировавшийся в зоне осадков фации разливов конуса выноса. Отложения толщ $A_1 + A_2$ и толщи В сопоставляются соответственно с золотоносными алькесвозжской свитой и воротнинской толщей, выделенными В. С. Озеровым и Л. И. Ефановой [1]. Это расширяет перспективы золотоносности ордовикских отложений.

В строении толщи С принимают участие олигомиктово-кварцевые и кварцевые разномзернистые песчаники с разнообразной косой слоистостью и частыми обломками красновато-коричневых сланцев. В средней части ее распространены песчаники разномзернистые с крупными неокатанными обломками сланцев и четко выраженной однонаправленной косой слоистостью, падающей на юго-восток, которые являются выносами временных потоков в мелководные водоемы.

В верхней части толщи С песчаники постепенно теряют красноватую окраску. Она становится сначала серой, а затем зеленовато-серой, косая слоистость постепенно замещается волнистой и, в месте с ней, появляются банки отпечатков раковин *Angarella*, накапливавшихся в заливах. Мощность отложений толщи С в районе рр. Харота и Ягиней составляет 600 м и в северо-восточном направлении сокращается до 87 м на р. Нидысей, в районе распространения медистых песчаников хьдейской свиты. Косая слоистость

песчаников средней части толщи, ориентированная на юго-восток и сокращение мощности отложений пачки С к северо-востоку свидетельствуют о возобновлении прогиба территории ориентированного на юго-восток. Здесь следует отметить, что рудопроявления типа медистых песчаников прослеживаются далеко к югу, до верховий р. Войвож-Сыня [2] и наиболее перспективными районами поисков медного оруденения следует считать площади с сокращенными мощностями красноцветов, располагающимися над ордовикскими палеоподнятиями.

На северном окончании Вымско-Вольской гряды Среднего Тимана в основании палеозойского разреза располагаются две палеороссыпи. Нижняя, Пижемская титаноносная, входит в состав малоручейской свиты раннего(?) девона. Ее отложения геологами УГРЭ разделены на три фации, последовательно сменяющие друг друга по латерали: 1) субаэральных конусов выноса; 2) подводнопляжевых зон и отмелей; 3) зоны относительно спокойной седиментации.

Верхняя, полиминеральная россыпь Ичетью содержит позднеэфельские споры и отделена от подстилающей стратиграфическим перерывом. Особенности ее строения состоят в том, что на склонах неровностей палеорельефа наблюдаются щебневые брекчии, сложенные обломками подстилающих песчаников малоручейской свиты, реже сланцами фундамента. Рывины заполнены наклоненными к северу и востоку линзами и слоями конгломератов, гравелитов, песчаников, с редкими линзами черных алевролитов и глин мощностью 0.5—1 м (карьер 100, расчистка 104—173). Псефиты плохо сортированы, обнаруживают слоеватость, состав и форма обломков различные, до угловатых, совершенно неокатанных, заметно увеличение размеров обломков у кровли слоя, нижняя и верхняя границы слоев отчетливые. В песчаниках размер гравийных зерен также увеличивается к кровле. Алевролиты состоят из округлых черных зерен, погруженных в такой же мелкозернистый матрикс, слои их могут увеличиваться в мощности до 1 м за счет срезания песчаных слоев. Указанные признаки позволяют сопоставлять описанные отложения с конусами выноса ветвящихся рек. Мощность отложений конуса выноса колеблется от 0 до 5 м. С ними связаны высокие содержания золота и алмазы. На них с размывом залегают песчаники с линзами конгломератов и гравелитов и разнообразной косою слоистостью, относимые к образованиям дельты. Алмазы в них не обнаружены [4]. О конусе выноса говорил и А. А. Константиновский в 1994 г., но в другой трактовке.

В юго-восточной части Вычегодско-Сысольской мегавпадины в отложениях сысольской свиты образования конусов выноса описаны в разрезах Бездубово и Грива. В первом случае на размытой поверхности желтовато-зеленых и бурых глин коры выветривания по породам среднего триаса залегают золотоносные крупнозернистые пески с гравием, галькой разного состава и обломками глины пластинчатой и угловатой формы. Мощность их 40—45 см. Выше

залегают пески разнозернистые с пологой косою прямолинейной слоистостью. Во всех слоях размеры песчинок увеличиваются к кровле. Общая мощность отложений 1.5 м.

В 20 км к северо-западу, в разрезе Грива, вскрыты три пачки песков: 1) пески средне-крупнозернистые с диагональной слоистостью, иногда переходящей в слоистость восходящих знаков ряби. Мощность серий 1.5—0.5 м уменьшается в направлении падения косых слоев. В основании серий присутствует гравийно-песчаный материал, а у кровли увеличивается количество растительного детрита, ориентированного по слоистости. Серии разделены слоями с параллельной прямолинейной слоистостью мощностью 10—20 см. Во второй и третьей пачках мощность серий сокращается до 5 см. Вторая пачка образует клин, с острием которого совпадает точка пересечения питающего русла с поверхностью конуса. Ниже ее потоки распластывались. Приведенное описание свидетельствует в пользу образования этими отложениями подводного аллювиального конуса выноса, общая мощность до 5 м. Есть основание полагать, что стекольные пески месторождения Чернокурка так же относятся к образованиям конуса выноса. Если это так, то перспективы поиска стекольных песков в отложениях сысольской свиты Вычегодско-Сысольской мегавпадины значительно возрастают [5, с. 6—7].

Таким образом, в отложениях практически немых терригенных толщ ордовика, девона и юры Тимано-Уральского региона описаны конусы выноса разного генезиса. Они позволяют судить о различиях климата и рельефа в каждую из указанных эпох и о перспективах поисков полезных ископаемых.

Литература

1. Никулова Н. Ю., Ефанова Л. И., Швецова И. В. Литология и золотоносность базальных слоев уралид хр. Малдынырд (Приполярный Урал). Сыктывкар: Геопринт, 2004. 54 с.
2. Щербakov Э. С. Два типа медного оруденения в ордовикских отложениях западного склона Приполярного Урала // Геология и полезные ископаемые северо-востока Европейской части СССР. Ежегодник-1974 Института геологии Коми ФАН СССР. С. 135—138.
3. Щербakov Э. С. Условия образования терригенных отложений ордовика Косью-Вангырского района (Приполярный Урал) // Литология и осадочный рудогенез Европейского северо-востока и севера Урала. Тр. VIII геол. конф. Коми АССР. Т. 4. Сыктывкар, 1978. С. 90—96.
4. Щербakov Э. С., Плякин А. М., Шаметко В. Г., Битков П. П. Россыпная алмазоносность девонских терригенных отложений Тимана // Геология алмазов настоящее и будущее. Воронеж: ВГУ, 2005. С. 382—386.
5. Щербakov Э. С., Глухов Ю. В., Льюров С. В. Гидравлическая крупность обломочных зерен и ее роль в формировании алмазоносной россыпи Ичетью и месторождения Чернокурка // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, № 7 (139), 2006. С. 4—8.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ, РАЗЛИЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ МЕДИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРО-, НАНОАЛМАЗНОГО СЫРЬЯ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ (ИННОВАЦИОННЫЙ ПРОЕКТ)

В. А. Петровский¹, С. Н. Виноградов², А. В. Колягин², А. Е. Сухарев¹, А. А. Котов³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; petrovsky@geo.komisc.ru

²ООО «Новые алмазные технологии», Санкт-Петербург

³Международная академия минеральных ресурсов, Москва

Общеизвестны роль и значение алмазов в жизни современного индустриального общества, в связи с чем поиски и выявление новых источников алмазного сырья являются одним из приоритетных направлений изучения земных недр. Последние десятилетия ознаменовались не только открытием новых провинций алмазоносных кимберлитов и близких к ним пород в разных регионах мира, но и выявлением ранее неизвестных в мировой практике генетических типов алмазосодержащих коренных пород. К их числу относятся и впервые установленные в начале 70-х годов на севере Сибирской платформы импактиты, образовавшиеся за счет переплавления кристаллических пород при ударе космического тела [1]. Импактиты залегают здесь в пределах Попигайской астроблемы — древнего импактного кратера диаметром около 100 км, возникшего 35.7 млн лет тому назад (в конце эоцена). Содержащиеся в импактитах поликристаллические алмазы являются результатом преобразования графита исходных гнейсов при ударном сжатии. Геологические, петрографо-минералогические, гео-химические и другие исследования позволили дать достаточно полную характеристику импактитов, а также охарактеризовать заключенные в них импактные алмазы, условия возникновения которых существенно отличаются от таковых для алмазов иного происхождения [2, 3]. Ко всему прочему, микрополикристаллические алмазы рассматриваемого типа первоначально были установлены в современных россыпях Эбеляхского района (Республика Саха (Якутия)) вместе с алмазами кимберлитового типа в 100—150 км к юго-востоку от Попигайской астроблемы. Их коренной источник перестал быть загадкой после обнаружения алмазоносных импактитов в этой структуре и сопоставления свойств соответствующих находок в аллювии, с одной стороны, и в тагамитах и зювитах Попигайской астроблемы — с другой.

Ресурсы импактных алмазов, заключенные в коренных породах Попигайской структуры, в целом превышают таковые всех известных в мире алмазоносных провинций, здесь выявлены также и россыпи микрополикристаллических алмазов. *Импактные алмазы в импактитах являются сингенетическими образованиями, так как возникают непосредственно в процессе формирования крате-*

ра и трансформации вещества мишени. Они принадлежат к новому ранее неизвестному типу технического алмазного сырья, опыт промышленного освоения месторождений которого, так же как и индустриального использования, пока отсутствует. Степень изученности импактных алмазов, их внутреннего строения и специфических свойств еще далеко недостаточна и значительно уступает в этом отношении изученности алмазов из кимберлитов. Не исключено, что такие исследования могут в дальнейшем выявить и некоторые новые особенности этих форм углерода, важные как для понимания условий их возникновения, так и для расширения областей возможного применения. С целью технического и научно-прикладного применения природных микрополикристаллических алмазов авторы данного сообщения считают целесообразным проведение комплексных исследований по данной проблеме. Проект предлагается реализовать в три этапа: 1) поисково-эвристический; 2) собственно НИОКР; 3) опытно-производственный.

Первый этап (поисково-эвристический). Из месторождения природного алмазного сырья используется материал для экспериментов и проведения серии опытов. Требуются: пробы первичной алмазной руды (в различном состоянии); флото-концентрат, производимый из той же самой пробы первичной алмазоносной руды; продукт термохимического разложения того же самого флотоконцентрата, полученного за счет той же самой первичной алмазной руды.

После создания материальной базы в рамках первого этапа предполагается сначала разделить термохимический продукт на алмазы и графит, а затем алмазную часть подразделить на несколько гранулометрических фракций. Потом будет проведена серия последовательных опытов получения монокристаллов путем кристаллизации на затравки из металлического расплава, в котором растворены (1) первичная алмазоносная руда; (2) флотоконцентрат; (3) различные гранулометрические фракции алмазов и графит, выделенные из флотоконцентрата.

После получения данных на **втором этапе** (НИОКР) реализации инновационного проекта может быть выбран наиболее оптимальный вариант исполь-

зования сырья, разработана научно-техническая схема получения качественных монокристаллов, определены способы управления их свойствами на основе варьирования составом и концентрацией примесей, степенью пересыщения, скоростью кристаллизации.

Следует подчеркнуть, что многие детали технологии получения монокристаллов на основе идей авторов Проекта еще не имеют научно-технических решений.

Этап **третий**. Технология и промышленное производство.

1. Непосредственное использование природных и синтетических микро-наноразмерных порошков алмаза узких фракций и высокой степени очистки в медицине и технике. Необходимы высокоскоростные центрифуги (проект авторов, изготовление и технология) и аппараты для термохимической очистки под давлением (приобретение недостающего оборудования, доработка и технология авторов).

2. High pressure high temperature (HPHT) и low pressure high temperature (LPHT) синтеза не имеющие природных аналогов (высокочистых, моноизотопных, р и п типа полупроводниковых, легированных, сверхпроводящих) крупных до 15—20 карат монокристаллов алмаза с контролируемым содержанием примесей и совершенной кристаллической структурой с использованием природных наноалмаза и нанографита в качестве источника для использования в электронной и других высокотехнологичных отраслях промышленности.

HPHT и LPHT синтез монокристаллов будет производиться на усовершенствованных прессах типа разрезная сфера собственной конструкции и производства с использованием специальных собственных керамических технологий подготовки и изготовления технологических ячеек высокого давления с последующей высокоточной лазерной резкой полученных монокристаллов по заданным направлениям, термохимическим полированием и дорачиванием на усовершенствованных CVD установках.

По результатам комплексной технологии предполагается получить пластины синтетических монокристаллов диаметром до 75 мм, чистотой до

99.999 % и прецизионно легированные необходимыми примесями, включая моноизотопные для лазерных окон с полосой пропускания от 225 нм до 100 мкм (для лазеров и аппаратов генерации сверхвысоких давлений), теплоотводов (с теплопроводностью 1600ч2000 Вт м/град), для элементов пассивной и активной электроники: лавинпролетных диодов, датчиков ультрафиолетового излучения и радиации (для работы при температурах до 700 К), терморезисторов и безинерционных нагревательных элементов (температурный диапазон 4ч700 К).

3. HPHT и LPHT синтез композиционных материалов диаметром до 100 мм на основе природного и синтетического наноалмаза с рекордными механическими и высокими теплоотводящими свойствами для использования в качестве конструкционных материалов, инструмента для механической обработки труднообрабатываемых материалов и добыче полезных ископаемых и в электронике в качестве теплоотводов.

Синтез монокристаллов будет производиться на усовершенствованных прессах с камерой высокого давления собственной конструкции с использованием специальных источников питания и методов дегазации.

4. Изготовление отрезного и шлифовального инструмента на связке из пиролитического углерода с рекордными свойствами на основе природных и синтетических наноалмазов для использования в обработке алмаза, строительстве и камнеобработке.

Авторы приглашают к сотрудничеству потенциальных инвесторов на развитие данного инновационного проекта.

Литература

1. Масайтис В. Л., Михайлов М. В., Силивановская Т. В. Попигаевский метеоритный кратер. М.: Наука, 1975. 124 с.
2. Алмазосные импактиты Попигаевской астроблемы / В. Л. Масайтис, М. С. Машак, А. Н. Райхлин. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
3. Вишневецкий С. А. и др. Импактные алмазы: их особенности, происхождение и значение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 53 с.

МИКРО- И НАНОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ В РОССЫПНЫХ И РУДНО-РОССЫПНЫХ ОБЪЕКТАХ РОССИИ

А. А. Котов, М. Б. Тарбаев¹, В. А. Петровский²

¹Управление по недропользованию по Республике Коми, Сыктывкар; *mtarbaeb@mail.ru*

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *petrovsky@geo.komisc.ru*

Рудные и россыпные объекты, разведанные и отработанные по гравитационной технологии, заслуживают оперативной переоценки на предмет концентрации ультрадисперсного металла и перегеометризации его залежей. Отрабатывались и отрабатываются рудные объекты с размерностью золота в микроны и меньше. Отработка велась с применением амальгамации — в прошлом, и цианирования — до настоящего времени. Это позволило создать крупные локальные производства, такие как ОАО «Полюс-Золото», ЗАО «Чукотская ГГК» и др.

Долгие годы основой золотопроизводства в России были россыпи (доля которых в добыче в настоящее время не превышает 30 %), а основной рабочей силой старатели. Эта традиция — чисто российская — заслуживает возрождения. На огромной площади России были открыты тысячи россыпей и рудно-россыпных объектов. Гравитационные размеры золота (> 0.1 мм) в них отработаны, но осталось невидимое микро- и нанозолото (как стало ясно в последние десятилетия), составляющее не менее 50 % запасов. Оно присутствует в продуктивных разрезах, накапливается в металлоносных хвостохранилищах и отвалах.

К числу изученных природных минеральных образований с обнаруженными микро и наноструктурами сегодня относятся: самородное золото и платиноиды (размеры кластеров от 50 до 150 нм) из т.н. «нероссыпеобразующих формаций», алмазы технического сорта (баллас, карбонадо и карбонадоподобные образования), куларитовые редкоземельные агрегаты, лейкоксеновые диоксидные агрегаты, шунгит с фуллеренами, опалы и кварц, в том числе ОЧК глинистые металлоносные коры выветривания, конкреционные образования океанского дна, забалансовые блоки и интервалы «пустых» песков и руд, некоторые техногенные образования (эйфеля, хвостохранилища, сохраненные отвалы и др.), ильменитовые концентраты, цирконовые (метамиктовые) концентраты.

Многообразие микро- и наноструктурированных образований могут быть неисчерпаемым источником ранее не учитываемого минерального сырья на объектах: Яно-Омолойское междуречье («Кулар»), Попига-Анабарская площадь, хр. Улахан-Сис (Республика Саха-Якутия), золото-платиновые объекты Верхнего Пооя (Мурманская область), Тиман, некоторые районы Урала (Республика Коми).

Располагая такой мощной минерально-сырьевой базой золота, Россия может за короткий период занять одно из первых мест по добыче. Для этого необходимо перейти на новые технологические схемы при опробовании и добыче металла из россыпных и руд-

но-россыпных объектов, позволяющие извлекать микро и нанозолото. Россыпи, как и прежде, должны стать первоочередными объектами отработки, а старатели — главной рабочей силой. Приближается новая эпоха лицензирования, возврата к старым золотоносным районам, бассейнам, объектам, а также новая эра золотопроизводства — с использованием современных технологий добычи.

Золото-, платиноиды и алмазодобыча, а также некоторые, имеющие стратегическое значение горнодобывающие производства по добыче титана, циркония, элитных сортов кварца из лейкоксеновых «песков», девонских палеороссыпей, редких земель из куларитовых кайнозойских россыпей, фуллеренсодержащих шунгитов оказались накануне своего нового состояния: на новых геотехнологических схемах представляется необходимость ввода масштабных объектов с ультрадисперсными рудами и металлоносными глинистыми «песками» хвостов гравитационного обогащения, забалансовых россыпей и т. д. Самая динамичная отрасль горнодобывающей промышленности, с привлечением старателей, способна ответить на многие вызовы самого жестокого мирового экономического кризиса. Ни одна из существующих отраслей промышленности не способна столь быстро обеспечить валютные поступления,кратно увеличить свою производительность.

Классификация россыпей производится по размерности частиц золота: гравитационные, микрозолото, нанозолото и три промежуточных класса — самородковое, субмикронное и пограничное микро-нанометалл.

Принимаются также во внимание, что любой коренной источник является «россыпеобразующим», но один продуцирует гравитационный металл, второй — микрометалл, третий — нанометалл, но чаще 2—3 интервала крупности при преобладании одного, определяющего. Распределение частиц металла россыпи по размерности с учетом микро и нанозолота требует новых методических подходов и инструктивных документов для оценки и утверждения запасов.

Запасы россыпного золота — если принять во внимание, что микро- и нанозолото в российских россыпях не тронуты и составляют более 50 % запасов месторождений, хватит надолго. В настоящий момент затруднительно однозначно оценить их количество с экономической точки зрения.

Необходимо проведение специализированных научно-исследовательских и тематических работ по оценке количества микро и нанозолота в россыпях, а также технические и технологические аспекты добычи.

ОСОБЕННОСТИ РЫНКА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И РЕСУРСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИПОЛЯРНОУРАЛЬСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Д. С. Кузнецов¹, С. К. Кузнецов²

¹ИСЭиЭПС Коми НЦ УрО РАН,

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kuznetsov@geo.komisc.ru

Жильный кварц и горный хрусталь относятся к важнейшим видам индустриального сырья. Природные и искусственные монокристаллы, кварцевое стекло, керамика широко используются в оптике и электронике, химической промышленности, в космической, ракетной и авиационной технике и др. Освоение отечественных месторождений кварцевого сырья в современных условиях обуславливает необходимость знания мировой конъюнктуры, выработки стратегий выхода на внутренний и мировой рынки.

В настоящее время добыча высококачественного жильного кварца и горного хрусталя проводится в основном в Бразилии, США, России, Индии, Китае и ряде других стран. К основным зарубежным компаниям производителям кварцевого сырья высокой и ультравысокой чистоты относятся Unimin Corporation, Mineral Technology Corporation (США), Norwegian Cristallites AS (Норвегия), Bremthaler Quartzitwerk GmbH (Германия), JD Quartz Jewel Co. Ltd (Китай) и др.

Основными видами товарной продукции является кусковой кварц, в частности кварц сорта Laskas, кварцевая крупка, порошок и пудра разного качества, искусственные монокристаллы, стекло. Оценить структуру рынка и закономерности его развития довольно трудно, поскольку он состоит из множества мелких обособленных сегментов и далеко не все сведения о них доступны. Очевидно, что потребление кварцевых материалов прямо зависит от состояния наукоемких производств, особенно электроники и оптики. Продолжающееся развитие этих отраслей промышленности обуславливает востребованность и рост объемов добычи кварцевого сырья. Тем не менее, специфика сырья такова, что объемы добычи относительно небольшие. В частности, мировое производство кварца высокой и ультравысокой чистоты составляет ориентировочно 40—50 тысяч тонн в год (общий объем добычи кварцевого сырья, включая песок и гравий составляет около 10 млрд тонн в год). Монополистом является фирма Unimin Corporation (США), поставляющая на рынок около 70 % высококачественных кварцевых концентратов. Стоимость различных видов кварцевого сырья сильно колеблется в зависимости от его назначения, качества и производителя. Цена горного хрусталя достигает 6 долларов за килограмм, моноблоков — 50—60 долларов за килограмм, искусственных монокристаллов — до 1000 долларов за килограмм. Кварцевая крупка высокой и ультравысокой чистоты стоит от 4000 до 14000 (в ряде случаев до 90000) долларов за тонну, особый кварцевый порошок гипервысокой чистоты — до 600000 долларов за тонну. Цена относитель-

но низкокачественного кварца, пригодного для варки стекла и синтеза монокристаллов составляет 0.3—1 доллара за килограмм. Около половины кварца высокой и ультравысокой чистоты используется для плавления стекла, остальная часть идет на стекловолоконную оптику, специальные оптические компоненты (линзы, призмы, зеркала и др.), специальные источники света, стекловолокно и стеклоткань и др. Значительная часть кварцевого стекла используется для изготовления сверхчистых тиглей для получения металлического кремния. По мере увеличения чистоты кварцевых концентратов и их цены объем продаж уменьшается.

Потребителями кварца высокой и ультравысокой чистоты являются несколько десятков компаний. Конечные потребители изделий из кварца представляют собой крупные предприятия электроники, оптики, космической техники (такие как General Electric и др.), которые нередко сами дообогачают сырье, проводят плавку стекла и др.

В России выделяется ряд кварцевожильно-хрусталеносных провинций: Уральская, Карело-Кольская, Прибайкальская. Уральская провинция делится на Приполярноуральскую и Южноуральскую субпровинции. Особенности ресурсной базы кварцевого сырья обсуждались в ряде работ [3, 4, 6, 7 и др.]. Основными геолого-промышленными типами кварцевого сырья, учтенными в балансе запасов, являются: молочно-белый жильный кварц для варки стекла, прозрачный, гранулированный жильный кварц и горный хрусталь для плавки стекла, пьезооптический кварц (моноблоки горного хрусталя). Требования к качеству кварцевого сырья определяются специально разработанными ТУ (техническими условиями). Важнейшим показателем качества сырья является содержание элементов-примесей. Относительно низкие требования, предъявляются к сырью для варки стекла и синтеза монокристаллов. Для плавки стекла используется кварц высокой химической чистоты. Основные разведанные месторождения с оцененными запасами различных видов кварцевого сырья сосредоточены на Урале. Несмотря на их значительность качество сырья, особенно качество сырья для плавки стекла, уже не отвечает современным мировым стандартам. Относительно благоприятной остается ситуация с запасами жильного кварца для варки стекла и синтеза монокристаллов.

Одной из основных проблем является получение особо чистых кварцевых концентратов [1—3, 5 и др.]. Здесь важна не только разработка эффективных способов обогащения кварца, но и поиск новых место-

рождений, в том числе месторождений нетрадиционного типа. Анализ мирового опыта свидетельствует о том, что совсем не обязательно ориентироваться на высокую чистоту исходного кварца. Решающее значение имеет обогатимость сырья. Из сильно загрязненного примесями кварца, в частности порообразующего кварца, можно получить кварцевые концентраты высокой и ультравысокой чистоты. В то же время химически относительно чистый гидротермальный или пегматитовый кварц оказываются вовсе не пригодными для использования даже после глубокого обогащения. По приблизительным оценкам доля приемлемого для промышленности особо чистого кварца российских разведанных месторождений не превышает 6 % от имеющихся запасов плавочного сырья [6].

Потребителями кварцевого сырья являются южноуральский завод Кристалл, специализирующийся на синтезе искусственных монокристаллов, и ряд заводов, на которых осуществляются варка и плавка кварцевого стекла разного назначения (Саранский, Владимирский, Сходня). В ходе рыночных реформ потребление высококачественного кварцевого сырья существенно сократилось. Стоимость сырья составляет 0.5—1.0 долларов за килограмм, что часто не окупает затраты на его производство. Кроме того, наши предприятия не выдерживают конкуренции со стороны зарубежных фирм, в частности фирмы Unimin Corporation, производящей наиболее высококачественные кварцевые концентраты. В связи с этим добыча кварцевого сырья на многих месторождениях прекращена.

На Приполярном Урале находится подавляющая часть российских запасов прозрачного жильного кварца для плавки стекла и синтеза монокристаллов, имеются запасы горного хрусталя и пьезооптического кварца (месторождения Желанное, Николайшор, Пелингичей, Сураиз, Омешашор, Додо, Пуйва, Хусь-Ойка и др.). Наиболее крупными и ныне действующим являются месторождения Желанное, расположенное на западном склоне Приполярного Урала в Интинском районе Республики Коми, и месторождение Додо, расположенное на восточном склоне Приполярного Урала в Ханты-Мансийском автономном округе. Эти месторождения хорошо разведаны, обустроены и связаны дорогами с ближайшими населенными пунктами (г. Инта и с. Саранпауль). Жильный кварц пригоден в качестве сырья для плавки стекла и является превосходной шихтой для синтеза монокристаллов.

Учитывая тенденции развития мирового рынка можно ожидать еще более высоких требований потребителей к качеству кварцевого сырья. Спрос на особо чистые кварцевые концентраты, вероятно, будет возрастать. Вместе с этим в области электроники наряду с кремнием появляются новые материалы, в

частности, германий, арсенид галлия, селен и др., использование которых, несомненно, скажется на структуре рынка. Вхождение в рынок для приполярноуральских месторождений осложняется низким внутренним спросом на высококачественное кварцевое сырье и конечные изделия из кварца, а также большими эксплуатационными затратами. К числу позитивных факторов относятся значительные запасы кварцевого сырья, в частности на месторождении Желанном, и уже созданная инфраструктура. Мировой рынок характеризуется достаточно высоким спросом на кварцевое сырье и существованием ряда крупных производителей, что обуславливает заметную конкуренцию. В этих условиях возможна реализация различных стратегий, включая соглашения с уже действующими на рынке производителями сырья, обогатительными предприятиями, и предприятиями-потребителями сырья. В последние годы на месторождениях Желанном, Додо выполнен значительный объем работ, направленных на создание эффективных предприятий, производящих различные сорта высококачественного кварцевого сырья.

Работа выполнена при поддержке проекта ОНЗ РАН «Металлогения и минералогические критерии....» и научной школы НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Бурьян Ю. И., Борисов Л. А. Кварцевое сырье — важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр, 2007. № 10. С. 9—12.
2. Кузнецов С. К., Юханов П. П., Лютов В. П., Котова Е. Н., Шанина С. Н. Особо чистое кварцевое сырье севера Урала и Пай-Хоя // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Материалы XV геологического съезда Республики Коми. Т. 1. Сыктывкар, Геопринт, 2009. С. 209—211.
3. Мусафронов В. М., Серых Н. М. Сырьевая база природного особочистого кварца // Минеральные ресурсы России, 1997. № 2. С. 7—12.
4. Серых Н. М., Борисов Л. А., Гулин Е. Н., Федотов В. К. Проблемы воспроизводства минерально-сырьевой базы особо чистого кварца на современном этапе // Руды и металлы, 2004. № 1. С. 51—52.
5. Серых Н. М., Борисов Н. М., Гулин Е. Н., Кайряк А. Д. О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр, 2003. № 1. С. 17—20.
6. Турашева А. В. Состояние и проблемы минерально-сырьевой базы кварцевого плавочного сырья Российской Федерации // Кварц, кремнезем. Материалы Международного семинара. Сыктывкар, 2004. С. 178—181.
7. Шатнов Ю. А., Тигетова И. С. Особенности состояния и перспективы развития ресурсной базы кварцевого сырья России // Кварц, кремнезем. Материалы Международного семинара. Сыктывкар, 2004. С. 177—178.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШУНГИТОВОГО СЫРЬЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. И. Анурьева, Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва
vims-ozhogina@mail.ru

Использование в промышленности материалов, изготовленных на основе шунгитовых пород, представляющих собой сложные природные образования, связано исключительно с особенностями их состава и строения. Технология получения шунгитовых продуктов определяется комплексом физико-механических свойств исходной породы и ее составом, её измельчаемостью, требованиями к дисперсности готового продукта и производительности оборудования. Шунгитовые породы могут применяться как в естественном виде, например, в качестве сырья для производства щебня в дорожное покрытие или в производстве водоочистных фильтров, так и в виде продуктов, обогащенных собственно шунгитовым веществом (наполнители, пигменты и пр.).

В зависимости от области возможного применения шунгитовых пород существуют различные требования к товарным продуктам, получаемых при их переработке по содержанию углерода, породообразующих оксидов и минеральных примесей, по гранулярному составу и физико-химическим свойствам. Так, крупные классы шунгитовых пород уже сегодня востребованы в металлургической промышленности. Материал средних, тонких и сверх тонких классов крупности представляет практический интерес в связи с чрезвычайно широким спектром их возможного применения в качестве активных наполнителей композиционных и строительных материалов, придающих им новые эксплуатационные и технологические свойства; в производстве радиоэкранирующих строительных материалов, электропроводных асфальтов, полимеров с антистатическими свойствами, твердых и специальных резин; в качестве наполнителей фильтров для очистки промышленных и поверхностных стоков, стоков пищевых и химических производств, обеззараживания стоков больниц, подготовки питьевой воды.

Выбор направления создания материалов на основе шунгитового сырья определяется их вещественным составом, в том числе фазовым (минеральным) составом с количественной оценкой всех породообразующих фаз, морфоструктурными характеристиками минералов и породы в целом, составом, строением и свойствами слагающих породу минералов.

В настоящее время практический интерес представляют шунгитовые породы карельских месторождений. Поэтому по-прежнему актуальной остается проблема их глубокого минералого-аналитического изучения, позволяющего определить качество пород, в отдельных случаях технологические свойства и тем

самым наметить области возможного использования данного вида сырья. В целом шунгитовые породы Карелии представлены тремя разновидностями, различающимися в основном текстурным рисунком. По химическому и минеральному составам две разновидности (массивная и брекчированная) практически однотипны и отличаются только соотношением главных минералов (шунгита и кварца). Третья разновидность — слоистые породы, встречающиеся в резко подчиненном количестве, в значительной степени отличаются от первых двух разновидностей высоким содержанием (порядка 70 %) углеродистого вещества (шунгита).

Специфической особенностью шунгитовых пород, определяющей их уникальные технологические свойства, является весьма тесное срастание кварца и углеродистого вещества (шунгита), присутствующих в переменных количествах и образующих тонкодисперсный агрегат. При этом установлено, что углеродистое вещество представлено, как минимум, двумя разновидностями, отличающимися отражением. Кварц присутствует в матрице породы, а также образует прожилки, гнездовидные выделения, что говорит о его одновременном образовании и нескольких генерациях. Также следует отметить, что в шунгитовых породах нередко в различных количествах присутствуют слоистые алюмосиликаты, полевые шпаты, карбонаты, рудные минералы (пирит, халькопирит, гематит, гетит, магнетит). Присутствие второстепенных минералов в основном негативно влияет технологические свойства пород. Следует отметить, что значительное количество карбонатов, слоистых алюмосиликатов или оксидов и гидроксидов железа может резко ограничить область применения этого вида сырья или сделать невозможным его использования в определенных направлениях.

С целью определения качества исходного сырья и продуктов его технологического передела сегодня используется широкий комплекс минералого-аналитических методов исследования, позволяющий выявлять, изучать и оценивать практически все минералогические особенности шунгитовых пород, включая реальное строение и состав породообразующих фаз. Исследование шунгитовых пород комплексом физических методов позволяет, например, установить наличие фуллеренов, разнообразное микростроение углеродистого вещества, развитие микропористых структур, присутствие сверхчистого кварца в матрице породы, включения минералов микро- наномет-

рической размерности и их морфоструктурные параметры и пр.

Наиболее широко шунгитовые породы используются в качестве сорбционного и каталитического материала, что определяется физико-химическими и механическими характеристиками (фракционный состав, прочность на истирание, истинная плотность, содержание органического углерода, суммарный объем пор по воде, адсорбционная активность по йоду, ацетону, массовая доля влаги, массовая доля золы, рН водной вытяжки).

Применение шунгитовых пород в качестве наполнителей в различных композиционных материалах (пластмассах, резинотехнических изделиях и др.) определяется минеральным и гранулярным составом шунгитовых порошков. Важное значение, при этом, имеют физико-химические показатели шунги-

товых наполнителей (удельная поверхность по БЭТ, концентрация водородных ионов вытяжки, адсорбция дибутилфталата, массовая доля водорастворимых солей, зольность).

Сегодня, несмотря на достаточно глубокое изучение шунгитовых пород в организациях различной ведомственной принадлежности и широком использовании этого вида сырья в различных областях, остается надежда на выявление новых, микро-наноминералогических особенностей главных породообразующих минералов, в частности их микро — и наногетерогенности, влияющих на физические свойства минералов и породы в целом. При этом следует говорить не только о гетерогенности строения минералов, но и об однородности состава, в частности о присутствии нанопарагенезисов в кварце различных генераций.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОКИСНЫХ ПИГМЕНТОВ ЗИГАЗИНО-КОМАРОВСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

А. В. Кочергин¹, Н. В. Грановская²

¹ООО «Уральское горно-геологическое агентство», Уфа; avtggkav@yandex.ru

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; grannv@mail.ru

Зигазино-Комаровский рудный район (ЗКРР), расположенный в Центральной части Башкирского мегантиклинория Южного Урала, известен не только месторождениями железных руд, но и крупными, промышленно значимыми скоплениями высококачественного тонкодисперсного пигментного сырья [1, 3]. Залежи бурых железняков (включающих пигментные руды) приурочены к корам выветривания по карбонатно-терригенным отложениям авзянской и зигазино-комаровской свит среднего рифея. Присутствие здесь пигментных руд широкой цветовой гаммы позволило использовать их в качестве эталонов для исследования минералогических основ технологических свойств пигментов.

Железоокисные пигменты, получаемые из природных руд, несмотря на широкое использование с древних времен, остаются слабо изученными минеральными объектами. Оценка их качества и выбор направлений использования обычно проводится на основе ГОСТов и ТУ. Практика показывает, что этих показателей не достаточно для понимания причин изменчивости технологических параметров готовых продуктов, промышленной значимости пигментных руд, особенностей их обогащения.

Многолетние исследования авторов, проведенные на пигментных объектах ЗКРР, свидетельствуют, что определяющими признаками, влияющими на технологические свойства пигментов, являются не только

общее содержание Fe_2O_3 и MnO [1], но и фазовый состав, структурное состояние, морфология частиц минералов железа и марганца [4].

Методика работ. Исследования осуществлялись на материале эталонных лабораторно-технологических проб, отобранных в горных выработках в пределах Туканского, Комаровского, Западно-Майгашлинского месторождений железных руд. Критерием для выбора эталонов являлись, прежде всего, полевые признаки их вещественного состава и яркой чистой окраски, а также стандартные технологические параметры, регламентирующие использование пород в качестве пигментного сырья.

Технологическое изучение руд в качестве пигментного сырья выполнено в лаборатории железоокисных пигментов ООО «Институт пигментных материалов» г. Челябинска, лаборатории пигментов химико-технологического факультета Ярославского Политехнического Университета, лаборатории стеновых и вяжущих материалов ФГУП «БашНИИСтрой» г. Уфы. Определялись показатели, регламентируемые ГОСТами и ТУ: укрывистость (способность пигмента при нанесении на поверхность делать невидимым ее цвет, выражается в граммах пигментированного материала, необходимого для укрытия 1 м^2 поверхности), маслосемкость (количество масла, которое необходимо добавить в 100 г пигмента для получения однородной пасты), содержание водораствори-

мых солей и летучих соединений, Ph водной вытяжки. Также определялись: относительная красящая способность (свойство пигмента передавать при смешении другому пигменту свой цвет), координаты цвета (прибор Радуга-2Б) и др.

По результатам технологических испытаний выбирались пробы для минералогических исследований, которые выполнялись в лабораториях: Института геологии Коми НЦ УрО РАН — мессбауэровская спектроскопия (аналитики В. П. Лютоев, А. Ю. Лысюк, спектрометр MS-1104Em.), рентгеноструктурный анализ (аналитик Ю. С. Симакова, дифрактометр Shimadzu XRD-6000), просвечивающая (аналитик М. В. Горбунов, микроскоп Tesla BS-500) и сканирующая электронная микроскопия со спектральным микрондовым анализом, атомно-силовая микроскопия (микроскоп ARIS 3500 (Burleigh Instrument Co) и инфракрасная спектроскопия ИК-спектрофотометр Specord M-80 (Carl Zeiss Jena), ООО «Институт пигментных материалов» г. Челябинска — рентгеноструктурный анализ (аналитик Н. Г. Краснобай), просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп ПЭМ-125), МГУ — рентгеноструктурный анализ (аналитик С. И. Косоруков. Прибор ДРОН-3), и сканирующая электронная микроскопия (аналитик В. О. Япаскурт, микроскоп «Jeol JSM-6480LV»), Института геологии УНЦ РАН — термический анализ (дериватограф Q-15000 D).

Результаты исследований. По технологическим показателям в ЗКРР выделено три типа пигментных руд: турьиты, коричневые охры и желтые охры [3]. Все разновидности руд представляют собой высокожелезистые тонко-микроросчатые породы от темно желтого (желтые охры), до шоколадно-коричневого (коричневые охры) и черного цвета (турьиты), состоящие из тонкодисперсных окси-гидроксидов железа с примесью кварца, глинистых и слюдяных минералов, агрегатов плотных гетит-гидрогетитов (плотных бурых железняков). Все типы руд близки по содержанию основных окислов (в %): SiO_2 — 2—20; Al_2O_3 — 0.8—6; K_2O — 0.1—0.5; P_2O_5 — 0—0.2; Fe_2O_3 — 58—81 и различаются содержанием MnO : 0.1—0.3 % — в желтых охрах, 2.5—6.2 % — в коричневых, 0.4—1.0 редко до 5.2 — в турьитах. Турьиты также отличаются несколько повышенным по отношению к охрам содержанием (в %) FeO — 1—2; CO_2 — 0—1; MgO — 0—0.7; CaO — 0.01—0.03; S — 0—0.02.

Коричневые и желтые охры характеризуются высокой укрывистостью и красящей способностью и сопоставимы по этим показателям с синтетическими пигментами-аналогами (см. таблицу). В то же время данные природные пигменты отличаются более высокими технологическими свойствами по сравнению с синтетическими — низкой маслосемкостью, близко к нейтральному Ph водной вытяжки, низкими содержаниями водорастворимых солей, летучих соединений. Важно отметить, что в отличие от синтетических пигментов, где в составе во-

дорастворимых солей и летучих соединений резко преобладают химически агрессивные сульфаты и хлориты, в «наших» пигментах присутствуют карбонаты, не оказывающие вредного воздействия. В отличие от синтетических, полученные нами пигменты экологичны, они не содержат соединений тяжелых металлов (Hg, Gd, As, Pb и др.), радиоактивных компонентов.

Помимо железистых охр (желтых и коричневых), которые относятся к традиционному пигментному сырью, нами была впервые доказана возможность получения пигментов из турьитовых руд ЗКРР. Термин *турьит* используется на Южном Урале с конца XIX века. Так принято называть окси-гидроксидные железистые породы черного цвета [5]. При идентичности в содержании пигментирующих компонентов пигменты, полученные из турьитовых руд, отличаются специфическими свойствами — черным цветом с характерным оливковым оттенком в полном тоне и зеленовато-желтым в разбеле (смеси с белилами), низкой укрывистостью и транспарентностью (просвечиваемостью пигмента в красочном слое). Такие свойства делают нецелесообразным использование этого пигмента для производства строительных и рядовых лакокрасочных материалов. В то же время они ценны для получения продуктов специального назначения: художественных и полиграфических красок (умбра, умбра жженая), красок для тонирования, косметических средств и т.д. Турьитовые пигменты отличаются также крайне высокой маслосемкостью.

Минералогические исследования показали, что во всех типах пигментных руд преобладают глобулоподобные агрегаты гетит-гидрогетита, микронного и мезонанометрового размера, которые выполнены диспергированным неясно окристаллизованным веществом, игольчатыми кристаллитами и их звездчатыми, лапчатыми сростками с размерностью от 20 до 100 нм (рис. 1). Это подтверждается широким варьированием параметров ионов железа и пониженным значением магнитной сверхтонкой структуры по данным мессбауэровской спектроскопии (рис. 2), сильной диффузностью и высоким фоном рентгеновских дифрактограмм (рис. 3). В объемах первых процентов установлено присутствие фазы наноразмерного (менее 20 нм) супермагнитного гетита, о чем свидетельствует присутствие на всех графиках восстановленного распределения параметров магнитной сверхтонкой структуры малоинтенсивного дублета. Помимо гидрогетита во всех типах руд установлено присутствие кварца, иллит-гидрослюд, структурно несовершенного каолинита, галлуазита, микропримеси гиббсита, бемита, шамозита.

Помимо общих закономерностей в строении пигментирующего вещества существуют различия его структурного состояния для разных типов пигментных руд, о чем свидетельствуют результаты мессбауэровского и рентгеноструктурного анализов, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии [4].

**Качественные характеристики железистоокисных пигментов, полученных из руд ЗКРР
в сравнении с аналогичными показателями синтетических пигментов, присутствующих на российском рынке**

Показатели	Пигменты, полученные из руд ЗКРР				Синтетические пигменты-аналоги		
	из желтой охры	обжигом из желтой охры	из коричневой охры	из турыгтов	желтый Ж-1	красный К-1	коричневый смесевой
Цвет в полном тоне	темно-желтый с холодным оттенком	вишнево-красный с холодным оттенком	шоколадно-коричневый с холодным оттенком	черный с оливковым оттенком, в разбеле	темно-желтый с теплым оттенком	вишнево-красный с холодным оттенком	коричневый с теплым оттенком
Координаты цвета: X	27.8	12.1	13.9	зеленовато-желтый	34.6	16.1	16.9
Y	24.4	9.3	12.6		31.4	12.5	22.4
Z	5.6	6.2	6.5		9.3	8.5	7.3
Цветовое различие по отношению к эталону, ΔE усл. ед.	10.06	10.8	6.1	нет эталона	<7	<7	<7
Содержание Fe ₂ O ₃ , в %	60—85	70—93	60—84	60—83	> 85	> 93.5	87—91
Содержание MnO, в %	0.1—0.3	0.2—0.4	2.5—6.2	0.4—5.2	—	—	—
Массовая доля остатка, нерастворимого в HCl, в %	2—10	2—10	2—10	2—10	<0.7	<0.7	<0.7
Укрывистость на лагексе, г/м ²	17—27	9—18	11—21	70			
Укрывистость на масле, г/м ²	20—23	14—18	19—25	95	<20	<7	<12
Красящая способность пигментов, в % по отношению к пигменту-аналогу	64—80	65—80	63—80	транспарентный	95	95	95
Маслоемкость, г/100г масла	25	25—35	25—35	85	<60	<45	<60
Содержание водорастворимых солей (горячая экстракция), в %	0.2—0.4	0.08	0.08—0.4	0.1—0.22	<0.5	<0.5	<1.0
Массовая доля летучих соединений, в %	0.3—0.8	0.3	0.9	0.6	<1.0	<0.5	<1.0
РН водной вытяжки	6.5—8.0	7.6	6.5—7	6.5	4-6	5—6.5	4.5—6.5

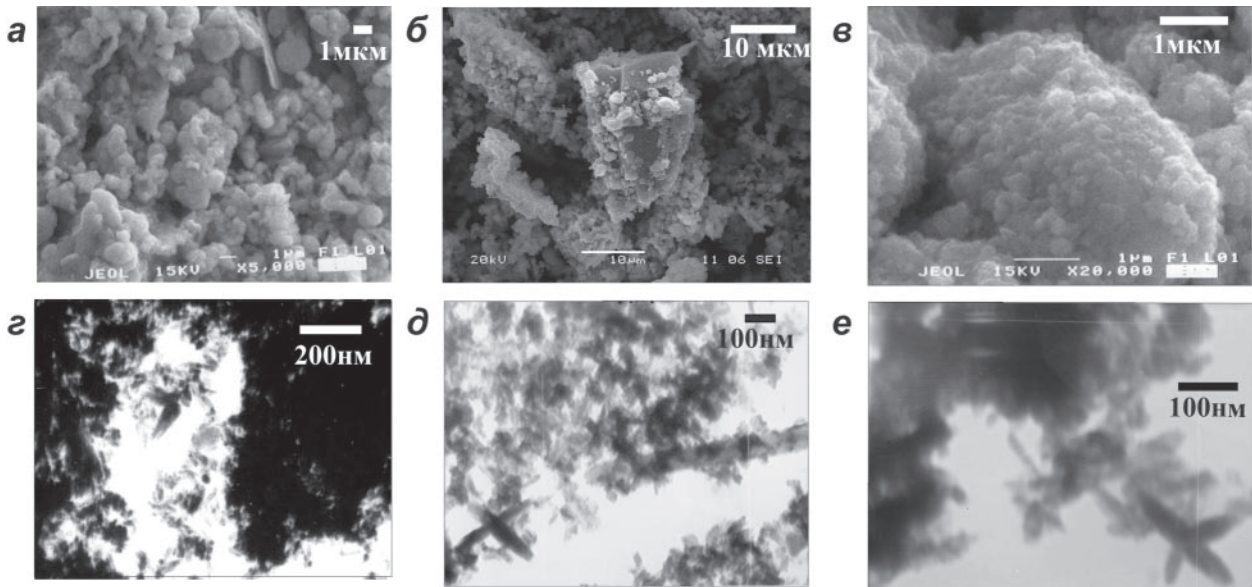


Рис. 1. Морфология выделений пигментного вещества в пигментных рудах ЗКРР по данным сканирующей (а—в) и просвечивающей (г—е) электронной микроскопии: а, г — турьиты; б, д — коричневые охры; в, е — желтые охры

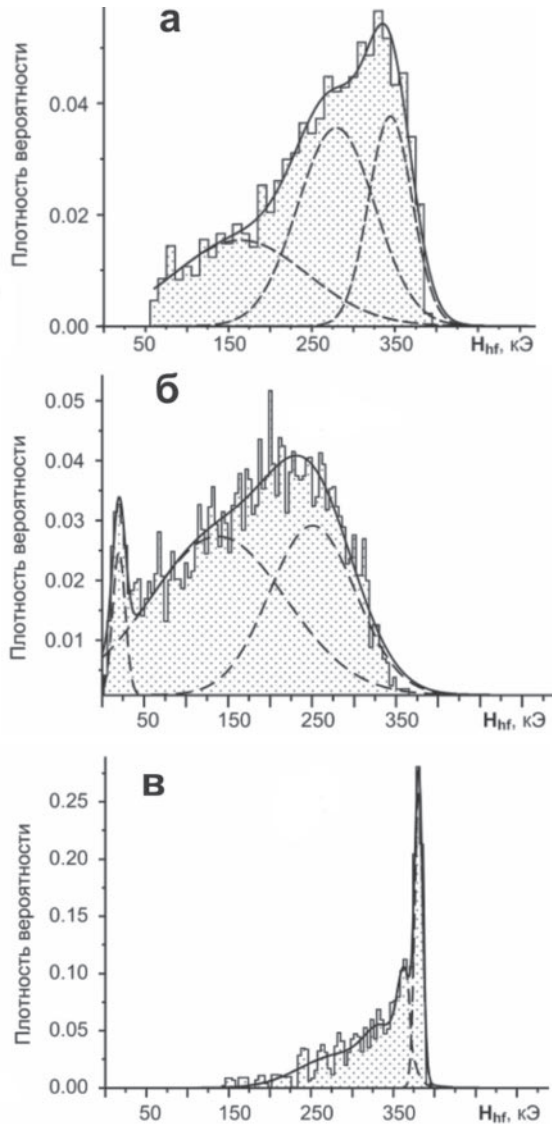


Рис. 2. Восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры N_{hf} секстетов образцов пигментов ЗКРР

Желтые охры отличаются от коричневых охр и турьитов присутствием значимых объемов (около 30 %) более окристаллизованной фазы, с размерностью игольчатых кристаллитов и их сростков 100—300 нм, редко до 1000 нм. Для них характерен асимметричный вид графика функции восстановленного распределения магнитной сверхтонкой структуры, захватывающего область полнокристаллического гетита, относительно высокие температуры эндотермического эффекта, несколько более выраженные линии гетита на рентгенограммах (рис. 2—4).

Коричневые охры характеризуются низкой степенью упорядочения магнитной сверхтонкой структуры, что может быть связано с присутствием изоморфной примеси марганца и/или высокой дисперсией размерности кристаллитов. Ранее считалось, коричневый цвет этих материалов обусловлен присутствием свободных оксидов марганца. Нами было проведено экспериментальное получение коричневого пигмента, путем смешивания желтых охр и пиролюзита, которое показало, что присутствие в желтых охрах окси-гидроксидов марганца в объемах 2—6 % приводит к засорению тона и не позволяет получить пигмент яркого коричневого цвета. Таким образом, появление благородной коричневой окраски в охрах логично связывать с изоморфным вхождением марганца в структуру гетита, так как присутствие примесей слабо диспергированных минералов марганца яркий коричневый тон не дает. Этот вывод подтверждается пониженными (до 300 °С) температурами эндотермического эффекта, отсутствием прямой корреляции интенсивности коричневого цвета с содержанием марганца, а также положительными результатами опытов по получению коричневого пигмента кристаллизацией гетита из растворов, обогащенных марганцем.

Турьиты характеризуются несколько лучшей кристаллическостью по отношению к коричневым ох-

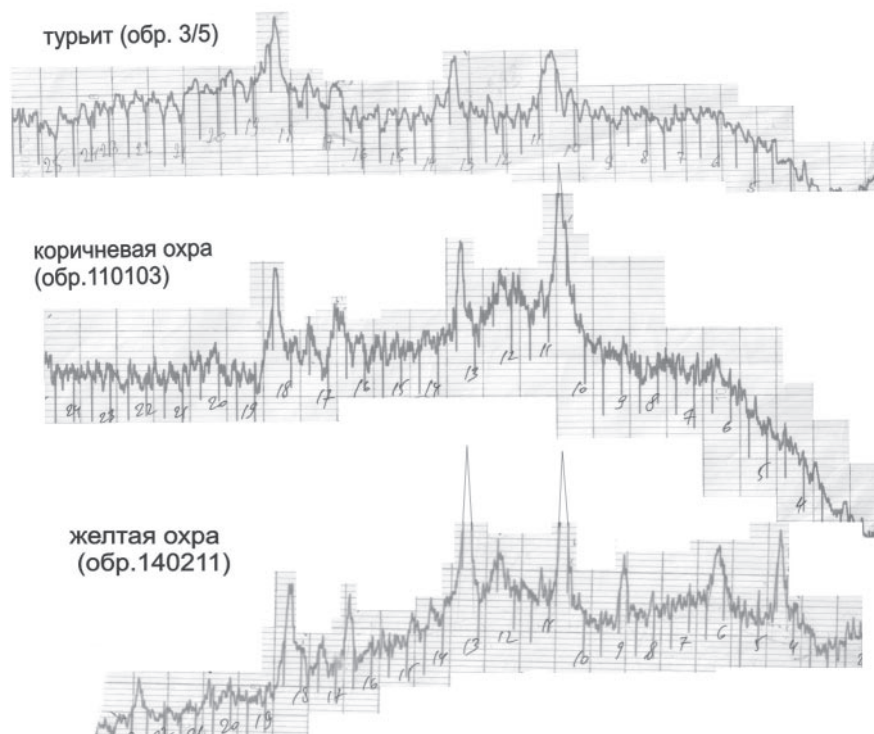


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеноструктурного анализа типовых образцов пигментов

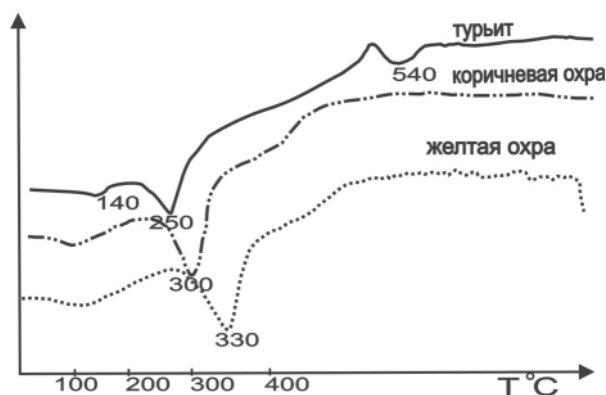


Рис. 4. Типовые кривые ДТА образцов пигментов

рам. Это отражается в большей упорядоченности магнитной структуры, преобладании в них лапчатых и звездчатых сростков игольчатых кристаллитов, размерностью в десятки нм. По-видимому, их необычные пигментные свойства — черный цвет в полном тоне и транспарентность, объясняются явлением полного поглощения света, возникающим, когда размерность кристаллитов гетита много меньше длин световых волн. Эти выводы подтверждаются результатами синтеза. Синтетические пигменты с аналогичными оптическими свойствами были получены в НПО «Пигментные материалы» в 80-х годах XX в. При этом, как и турриты они состоят из кристаллитов гетита, со средней размерностью в 30 нм.

Таким образом, проведенные исследования показали сложные причинно-следственные связи между качественными показателями пигментов и их минералогическим признаками.

Выводы. 1. Варьирование свойств пигментов из руд ЗКРР связано с различиями структурного состояния и морфологии окси-гидроксидов железа. Коричневый цвет охр обусловлен присутствием в их составе гетита с изоморфной примесью марганца. Необычные пигментные свойства турритов — просвечиваемость, высокая маслосъемность и черный цвет в полном тоне являются следствием ультравысокой дисперсности кристаллитов гетита. Цвет желтых охр определяется присутствием относительно хорошо окристаллизованного гетита и отсутствием его марганцовистых разновидностей.

2. По минералогическим признакам вещества пигментных руд, можно предсказывать технологические свойства, определять перспективы и направления использования пигментов.

Литература

1. Доброхотов М. Н. Железорудные месторождения Башкирской АССР. Уфа: Башгосиздат, 1934. 45 с.
2. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 287 с.
3. Кочергин А. В. Взаимоотношения и последовательность образования железоокисных пигментных руд ЗКРР // Руды и металлы. 2008, № 6. С. 55—61.
4. Лютоев В. П., Кочергин А. В., Лысюк А. Ю. и др. Фазовый состав и структурное состояние вещества природных железоокисных пигментов // Доклады РАН. Серия Геохимия. 2009. Т. 425, № 3. С. 372—377.
5. Точилин М. С. О минералогической сущности туррита // Доклады АН СССР. Серия геология. 1951. Т. 81, № 1. С. 86—91.

**МИНЕРАЛЫ, ГОРНЫЕ ПОРОДЫ
И ПРИРОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ КАК ГЕОМАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ, НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА МИНЕРАЛЬНОЙ ОСНОВЕ**

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦИТОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Л. Г. Ананьева, А. А. Анциферова, М. В. Коровкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
mvk@tpu.ru

Кварциты Антоновской группы месторождений (Кемеровская область) являются потенциальным источником высококачественного кварцевого сырья, используемого для высоких технологий [1, 2]. По своему происхождению кварциты относятся к осадочно-метаморфическим отложениям и являются продуктом литификации в условиях раннего метагенеза кварцево-гидрослюдисто-серецитового ряда [3]. В результате метаморфизма кремнистой биогенной толщи происходила кристаллизация аморфного кремнезёма и появление кристаллической фазы α -кварца, установленной методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Кварциты практически полностью состоят из кварцевых микро- и нанозёрен с плотной упаковкой [4]. С развитием процесса метаморфизма происходило самоочищение кварцевых микрогранул (явление автолизии при кристаллизации), аналогично хорошо известному и наблюдаемому при синтезе минералов [5]. Дальнейшие изменения кварцитов в зоне окисления связано с наличие минералов-примесей, которые локализируются вдоль прослоек, пятен, микротрещин и участков перекристаллизации кварца.

Для выявления наиболее чистых разновидностей кварцитов нами сделана попытка определить изменение кварцитов с помощью оценки степени кристалличности кварцевых микрогранул методом инфракрасной спектроскопии [6]. Регистрация спектров инфракрасного поглощения проводилась нами в интервале 300...4000 cm^{-1} на спектрофотометре IRPrestige-21 фир-

мы «Shimadzu». Исследованные образцы кварцитов обнаруживают спектральную картину α -кварца: интенсивную полосу в области 1167—1080 cm^{-1} (Si—O-валентные колебания), средней интенсивности двойной пик (дублет) 803—780 cm^{-1} (колебания связанных SiO_4 тетраэдров), полосу меньшей интенсивности 695 cm^{-1} , и две весьма интенсивные полосы около 525 и 465 cm^{-1} , а также полосы 370 и 395 cm^{-1} , которые связаны с O—Si—O деформационными колебаниями (см. рисунок).

Однако, в отличие от крупнокристаллического α -кварца, в спектрах кварцитов полоса 1167—1080 cm^{-1} становится более диффузной (она уширяется за счет правого плеча 1000—950 cm^{-1}), уменьшается интенсивность дублета 803—780 cm^{-1} , а полоса 525 cm^{-1} смещается к значениям 515 и 510 cm^{-1} , что свидетельствует о неупорядоченности и понижении степени кристалличности кварцитов.

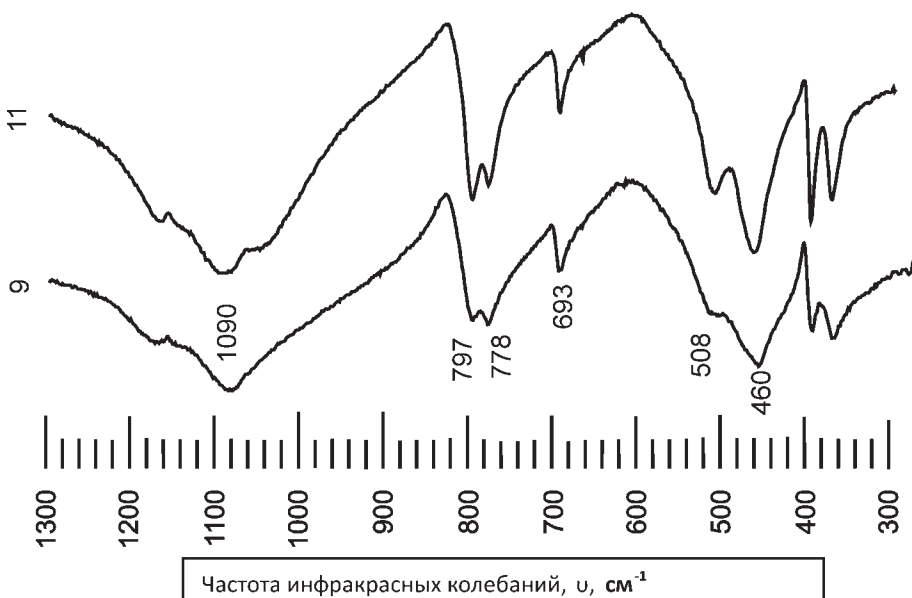
Кристаллическая фаза α -кварца определяется наличием двойного пика поглощения 800—780 cm^{-1} , который обусловлен колебаниями Si—O—Si связей в кварце. Положение этого двойного пика по спектру, средняя интенсивность, отсутствие суперпозиции других полос и большая чувствительность к структурным изменениям явилась причиной его использования для получения полуколичественного критерия оценки кристалличности. По методике, предложенной в работе [7], нами оценена степень кристалличности кварцитов по формуле

$$K_{\text{ИК}} = 10 f a/b,$$

где f — коэффициент пропорциональности для эталонного кварца (2.5—2.8), a/b — отношение величины слабого пика 776 cm^{-1} к его коротковолновому плечу.

Значения индекса кристалличности образцов кварцитов представлены в таблице.

Мелкокристаллические кварциты месторождения «Сопка-248», отличающиеся достаточно высокой чистотой, как правило, характеризуются значениями индекса кристалличности в пределах 2.21...2.28. С глубиной, а также от центральных участков рудного тела к периферии кварциты изменяют свой химический состав и цвет;



Фрагмент спектров инфракрасного поглощения образцов кварцитов месторождения «Сопка-248» с разной степенью кристалличности

**Степень кристалличности кварцитов месторождения
«Сопка-248»**

Образец кварцита	K _{ИК} , индекс кристалличности
Кварцит белый	2.21
Кварцит сероватого цвета с примазками глинистого вещества	2.66
Кварцит серый с примазками окислов железа	2.52
Кварцит черного цвета с периферийного участка	2.75
Кварцит серого цвета с примазками Mn	3.16
Яшмовидный кварцит буровато-вишневого цвета с черными прожилками	5.6

степень кристалличности их повышается до значений 2.75...3.16. В локальных участках, особенно в зонах повышенного дробления, изначально химически чистые кварциты под влиянием гипергенных процессов ухудшают свои качественные характеристики, однако степень их кристалличности повышается в отдельных местах до 5.6. Таким образом, наиболее чистые кварциты можно выявить по генетическому признаку, оценивая степень их кристалличности.

Литература

1. Ананьева Л. Г., Ананьев Ю. С., Долгов И. В., Коробейников А. Ф., Коровкин М. В. Поиски, оценка и обогащение кварцевого сырья для высоких технологий // Известия Томского политехнического университета, 2001. Т. 304, В. 1. С. 123—130.
2. Ананьева Л. Г., Коровкин М. В. Минералого-геохимическое изучение кварцитов Антоновской группы месторождений // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 3. С. 50—55.
3. Коровкин М. В., Ананьева Л. Г. Оценка степени метаморфизма кварцитов по данным минералогических исследований / Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 125.
4. Коровкин М. В., Ананьева Л. Г., Гинсар В. Е., Ильенок С. С. Генетические особенности чистоты микрокварцитов Антоновского месторождения / Материалы Международного минералогического семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». — Сыктывкар, 2009.
5. Синтез минералов. Т. 1 / Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., и др. М.: Недра, 1987. 487 с.
6. Барсанов Г. П., Плюснина И. И., Яковлева М. Е. Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона / Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979. Вып.28. С. 3—33.
7. Плюснина И. И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии // ДАН СССР, 1978. Т. 240, № 4. С. 839—842.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛЬМАНДИНА ЗАПАДНЫХ КЕЙВ

Ю. Л. Войтеховский

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

Кристаллические сланцы обнаружены в Зап. Кейвах О. А. Воробьевой в 1928 г. Тогда же найдены месторождения абразивных гранатов: г. Тахлинтуайв — О. А. Воробьевой в 1928 г., г. Макзапахк — В. И. Влодавцем в 1931 г., г. Берёзовая-I (г. Круглая), г. Берёзовая-II и ЮЗ Ровозеро — М. Д. Вагаповой и Т. Л. Никольской в 1933 г. В 1939—1940 гг. Л. Я. Харитоновым подсчитаны их запасы. С 1931 г. в Зап. Кейвах целым рядом геологов — В. И. Влодавцем, Т. Л. Никольской, М. Д. Вагаповой, Л. Я. Харитоновым, К. О. Кратцем, А. В. Перевозчиковым и другими — проводились геологические съёмки и поиски. В результате получены общие сведения о геологическом строении территории, отмечено своеобразие кристаллических сланцев района и открыты месторождения целого ряда полезных ископаемых. В 1932 г. Т. Л. Никольской к востоку от Зап. Кейв обнаружены кианитовые сланцы. Позднее П. В. Соколовым и Л. Я. Харитоновым получены сведения о геологическом

строении всей свиты кейв и установлено, что кианитовые сланцы протягиваются вдоль Центр. и Вост. Кейв. Исследования проводились под руководством П. А. Борисова, установившего большое промышленное значение кейвских кианитов. После Великой Отечественной войны в Зап. Кейвах сотрудниками КФ АН СССР под руководством А. А. Чумакова изучались щелочные граниты и их воздействие на кейвские гнейсы, что ещё ранее отмечали О. А. Воробьева, Т. Л. Никольская и М. Д. Вагапова. Вопрос специально изучался С. Н. Суслевой в 1954—1956 гг. в кандидатской диссертации. В дальнейшем исследование кристаллических сланцев Зап. Кейв вообще и гранатосодержащих, в частности, проводилось под руководством Н. А. Елисеева и И. В. Белькова.

Район находится в центральной части Кольского п-ова и представляет собой западную часть возвышенности Кейв. В её геологическом строении преобладают осадочно-метаморфические породы, протя-



Зона обогащения гранатом на г. Берёзовая- II

гивающиеся полосой с ЗСЗ на ВЮВ примерно на 200 км. В центральной и восточной частях Кейв метаморфические породы граничат с архейскими гранито-гнейсами. В западной части возвышенности полоса осадочно-метаморфических пород сужается, с запада, севера и юга они окружены щелочными гранитами, которые образуют интрузию на границе метаморфических пород и архейских образований. Тектоническая структура щелочных гранитов совпадает с таковой метаморфических пород.

В комплексе кейвских осадочно-метаморфических пород различают гнейсы и согласно лежащие на них петрографически разнообразные кристаллические сланцы. В Западных Кейвах преимущественно развиты гнейсы. Сланцы находятся в них в виде параллельных узких прерывистых полос, часто повторяющихся вкрест простирания. В гнейсах и сланцах залегают пластовые согласные и секущие тела метабазитов, более древние по сравнению с щелочными гранитами. Гнейсы, сланцы и метабазиты согласно смяты в единую структуру.

В тектоническом отношении Зап. Кейвы являются частью Кейвского синклинория, осевая плоскость которого круто падает к С или СВ. В западном направлении на фоне местных погружений и поднятий наблюдается общее воздымание оси синклинория, в результате чего структура замыкается. Она осложнена второстепенными складками субмеридионального простирания.

Геологическое строение и промышленный потенциал известных месторождений граната в Зап. Кейвах сходны. Так, месторождение г. Тахлинтуайв расположено на вершине пологого холма, сложенного гранат-слюдяными сланцами. Среди других месторождений региона оно характеризуется наиболее чистыми и хорошо огранёнными гранатами размером 3—6, до 10 см. Зона, максимально обогащённая гранатом, протягивается на 500 при ширине 20 м. Содержание граната в породе составляет не менее 10 об. %. В. И. Влодавец оценил запасы месторождения по категории С в 150 тыс. т. Позднее Л. Я. Ха-

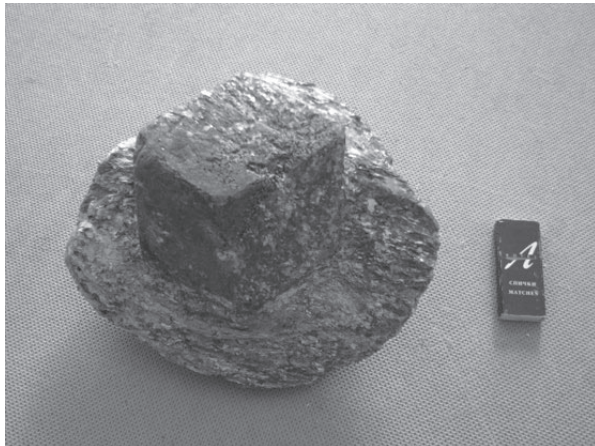
ритонов переоценил запасы в 80 тыс. т при максимальной глубине отработки 20 м и извлечении граната из породы 10 %.

Месторождение г. Макзапахк расположено на вершине меридионального хребта Вост. Макзапахк. Здесь к сланцевой толще близко подходят щелочные граниты. Повышенная концентрация граната приурочена к замковым частям поперечных складок. Вблизи гранитов наблюдается замещение гранатов мусковитом, биотитом, кварц-полевошпатовым материалом и хлоритоидом. Наиболее богатая гранатом зона имеет длину 500—600 при ширине 10—15 м. Гранат размером более 3 см составляет 7—10 об. % породы. Изредка встречаются кристаллы до 30 см. В. И. Влодавец оценил запасы по категории С в 300 тыс. т. Л. Я. Харитонов переоценил их в 48 тыс. т при максимальной глубине отработки 20 м и извлечении граната из породы 10 %.

Месторождение в 3 км к ЮЗ от Ровозера расположено на субмеридионально вытянутых холмах, сложенных гранат-слюдяными сланцами. Две зоны обогащения гранатом приурочены к замковым частям поперечных складок. Их ширина 10—20 при длине 500—600 м. Качество граната здесь невысокое — он окислен и содержит много включений кварца. Разме-



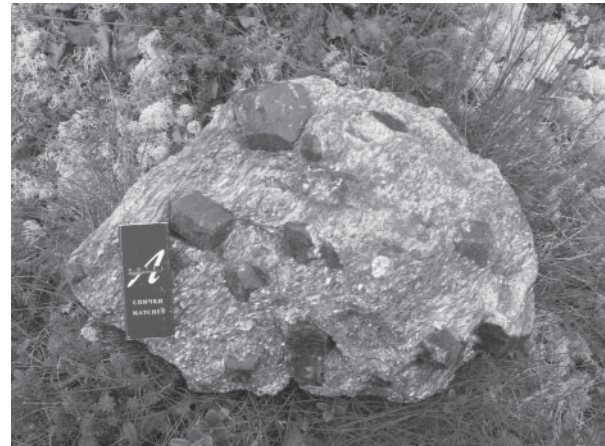
Зона обогащения гранатом на хр. Вост. Макзапахк



Уникальные (до 30 см) гранаты месторождения Макзапах

ры кристаллов 2—5, до 8 см. Запасы по категории С определены М. Д. Вагаповой в 120 тыс. т.

Месторождение г. Берёзовая-II расположено в 4 км к ЮЗ от Ровозера на обрывистом ЮЗ склоне широкого холма, имеет ширину 10 и длину 200 м. Высокие концентрации граната приурочены к замковой части крупной поперечной складки. Вкрест простираения его количество уменьшается и в сланцах появляется микроклин. Наиболее богатая гранатом зона имеет ширину 5—6 и длину 100 м. Гранат крупный, в среднем 3—5, часты кристаллы до 15 см. Крупные гранаты образуют гнездовые скопления. Среднее содержание граната в породе порядка 25, но достигает 50 об. % и более (гранатиты). Запасы по категории С определены М. Д. Вагаповой в 330 тыс. т. Л. Я. Харитонов переоценил их в 10 тыс. т при отработке самого богатого тела размером 5×15×100 м и извлечении граната из породы 10 %. Месторождение г. Берё-



Прекрасно огранённые гранаты месторождения Тахлинтуайв

зовая-I располагается в 1.5 км к югу и аналогично по геологическому строению и запасам.

Все месторождения граната в Зап. Кейвах локализованы на вершинах сухих пологих возвышенностей и доступны для отработки карьерами. Главной проблемой является отсутствие мало-мальски пригодных дорог. В этом отношении наиболее доступны месторождения гг. Берёзовая-I и II, располагающиеся вблизи единственной грунтовой дороги, ведущей на Б. Кейвы. На чуть большем удалении от неё находится месторождение к ЮЗ от Ровозера. Месторождения г. Макзапах и г. Тахлинтуайв находятся далеко на западе Кейв и в ближайшей перспективе недосягаемы для промышленной отработки. Кроме того, нужны повторные технологические испытания кейвских гранатов как потенциального абразивного сырья в соответствии с современными требованиями промышленности.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИАНИТА БОЛЬШИХ КЕЙВ

Ю. Л. Войтеховский, Ю. Н. Нераговский

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

В СВ части Кольского п-ова находится крупнейшая металлогеническая провинция, перспективная на алюминиевое сырьё — кианитовые сланцы Б. Кейв. Здесь выявлены 27 и разведаны 8 месторождений, 23 месторождения поставлены на государственный баланс (рис. 1). Среднее содержание кианита в рудах 31.9 %. Запасы составляют 464 млн т по категориям В+С₁, 502.7 млн т по С₂. Запасы кианита 338.0 млн т. Прогнозные ресурсы более 2 млрд т. Работами ряда научно-исследовательских институтов показано, что кианит можно использовать для изготовления высокоглиноземистых огнеупоров, силумина, глинозема, электро-корунда, противопожарных красок и паст.

Кейвские месторождения имеют высокие экономические предпосылки для освоения даже по кианиту, но богаты не только им.

Главные минералы кианитовых сланцев: кианит $Al_2O_3[SiO_4]$ и кварц SiO_2 . Второстепенные минералы: мусковит $KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$, плагиоклаз (альбит-анортит) $Na[AlSi_3O_8]Na_2O - Ca[AlSi_3O_8]CaO$, ставролит $Al_2O_3[SiO_4]AlFe_2O_3(OH)$, углистое вещество С, диккит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$, пирротин $Fe_{1-x}S$. Аксессуары: халькопирит $CuFeS_2$, пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$, пирит FeS_2 , магнетит $FeFe_2O_4$, рутил TiO_2 , ильменит $FeTiO_3$, гематит Fe_2O_3 , биотит $K(Fe,Mg)_3(OH,F)_2[AlSi_3O_8]$, хлорит $(Mg,Fe)_6(Al,Fe)_2Si_4[OH]_8$, гранат $R_3R_2[SiO_4]_3$



Рис. 1. Размещение кианитовых месторождений Б. Кейв.
Квадратом отмечено месторождение Шуууррта, наиболее перспективное для отработки

(R = Mg, Mn, Ca, Fe, Al, Cr), ортит $(Ca,Ce)_2(Al,Fe)_3O(OH)[SiO_4][Si_2O_7]$, клиноцоизит $Ca_2(AlFe)_3O(OH)[SiO_4][Si_2O_7]$, апатит $Ca_5(F,OH)[PO_4]_3$, циркон $Zr[SiO_4]$, лимонит $HFeO_2 \cdot nH_2O$. 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, K_2O+Na_2O 1.0—2.21.

На месторождениях выделены три типа руд (рис. 2, 3): конкреционные (кианит в эллипсоидных или шаровидных конкрециях до 10 см), параморфические (кианит в игольчатых и призматических кристаллах) и волокнисто-игольчатые (кианит в радиально-лучистых и сноповидно-лучистых агрегатах). Некоторые месторождения представлены смешанными рудами. Каждый тип руды обладает особенностями состава.

Конкреционные руды имеет ограниченное распространение. По текстуре резко отличны от руд других типов. Конкреции включены в слюдисто-кварцевую породу. Различают крупно- и мелкоконкреционные руды. По минеральному составу они сходны с волокнисто-игольчатыми, но отличаются чистотой кианита — в конкрециях он содержит меньше минеральных и изоморфных примесей.

Параморфические руды особенны тем, что кианит представлен параморфическими агрегатами и свободен от углеродистого вещества, вследствие чего имеет розоватую или белую окраску. Главные минералы руд: кианит, кварц и мусковит. Второстепенные минералы: ставролит, плагиоклаз и углеродистое вещество. Аксессуарные минералы: рутил, ильменит, пирротин, пирит, магнетит, апатит и циркон.

Волокнисто-игольчатые руды характеризуются постоянством минерального состава. Главные минералы: кианит, кварц и мусковит. Второстепенные минералы: ставролит, плагиоклаз, пирротин и углеродистое вещество. Аксессуарные минералы: рутил, ильменит, халькопирит, пирит, магнетит, апатит. Ввиду тонкой вкрапленности кианита для обогащения

этих руд целесообразно применять флотацию. Крупнейшее месторождение руд этого типа — Червурта.

Попутное сырьё при обогащении кианитовых сланцев: сульфидный концентрат — среднее содержание в руде 2 %, запасы 20 млн т, ресурсы > 40 млн т; ставролитовый концентрат — среднее содержание в руде 5 %, запасы 50 млн т, ресурсы > 100 млн т. Интерес представляют также рутил и ильменит, жильный кварц и кварциты, абразивные гранаты и строительные материалы. Исследования попутного сырья говорят о его высокой ценности наряду с основным продуктом.

Ввиду широкого распространения в Кейвах ставролитсодержащих пород, район перспективен для добычи этого вида металлургического сырья. В кианитовых сланцах содержится в среднем 5 % ставролита, но его главные запасы располагаются за пределами кианитовых сланцев в непосредственной близости. В продуктивной толще содержание ставролита 8—40 %. По нашей оценке, запасы ставролита в Кейвах — более 4500 млн т. Химический состав кейвского ставролита близок таковому из Приазовья (%): SiO_2 28—42, TiO_2 0.53—0.62, Al_2O_3 43.03—53.20, Fe_2O_3 5.71—8.01, FeO 2.54—8.08, MgO 1.1—2.0, CaO 0.56—0.65, Na_2O 0.56—0.63, K_2O 0.31—0.42, P_2O_5 0.06—0.09, H_2O^+ 0.68—1.63, H_2O^- 0.24—0.68. Главные минералы ставролитовых сланцев: кварц, мусковит, ставролит, гранат и кианит, количество которых изменчиво. Второстепенные минералы: хлорит, ильменит, рутил, монацит, апатит, циркон и др. Использование ставролита в качестве нового полезного ископаемого резко увеличивает значение Б. Кейв как источника комплексных руд. Кроме того, здесь известно абразивное и кварцевое сырьё, мелкозернистые слюды, а также Au, Ni, Co, Se в сульфидной фазе кианитовых руд. Благоприятные условия залегания рудных тел (месторождения Н. Шуууррта, Тяпш-Манюк и др.) позволяют обрабатывать их открытым способом при высоких технико-экономических показателях.



Рис. 2. Конкреционно-параморфическая руда.

Слева — штуф, справа — разрез крупной конкреции с радиально-лучистым агрегатом кианита

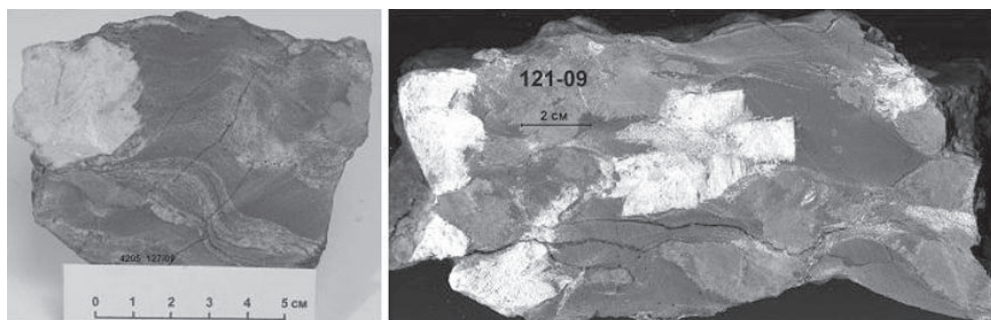


Рис. 3. Параморфический кианит (светлое) в конкреционной руде

На основании изложенного, целесообразно поставить вопрос об изучении кейвских сланцев как крупного рудного объекта на Au, Ni, Co, Se, а ставролитовых сланцев — как нового вида сырья. При по-

ложительном решении вопроса перед Мурманской обл. открывается перспектива монопольного обеспечения ставролитовым сырьём металлургических заводов СЗ России.

ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА ЗОЛОТОРУДНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ПАНА-КУОЛЯРВИНСКОЙ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ ЭПР

Ю. Л. Войтеховский¹, В. П. Лютоев², А. В. Чернявский¹

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

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; vlutoev@geo.komisc.ru

Пана-Куолярвинская структура — одна из наиболее перспективных на обнаружение новых золоторудных объектов в пределах Кольского п-ова. Это обосновывается её геотектонической позицией, составом слагающих пород и наличием в ней месторождения Майское. Поиски на участке Кайралы в 70 км к ССЗ, где ранее найдены кварцевые жилы, ориентировались на этот эталон. Месторождение Майское и рудопроявление Кайралы приурочены к верхней части разреза вулканогенно-осадочной хосиярвинской свиты, представленной основными вулканидами и углеродсодержащими туффитами (рис. 1).

Оруденение участка Кайралы отлично от такового месторождения Майское в нескольких аспектах. Принципиальное отличие состоит в том, что на мес-

торожении Майское золото-сульфидная минерализация явно наложена на кварц, тогда как на участке Кайралы они сингенетичны. Рудные минералы месторождения Майское представлены халькопиритом, пирротином, Со-пентландитом, магнетитом, галенитом и сфалеритом, в сростании с которыми находятся золото и редкие алтаит, цумоит, костибит, галеноклаусталит. Пирротин замещается агрегатом марказита и пирита. На участке Кайралы главный рудный минерал — пирит — сингенетичен кварцу и ассоциации золота, калаверита, мелонита, миллерита и кобальтина (рис. 2). При этом рудные ассоциации обоих объектов специализированы на Ni, Co и Te, что, очевидно, связано с их одинаковым положением в структуре, насыщенной вулканическими и интрузив-

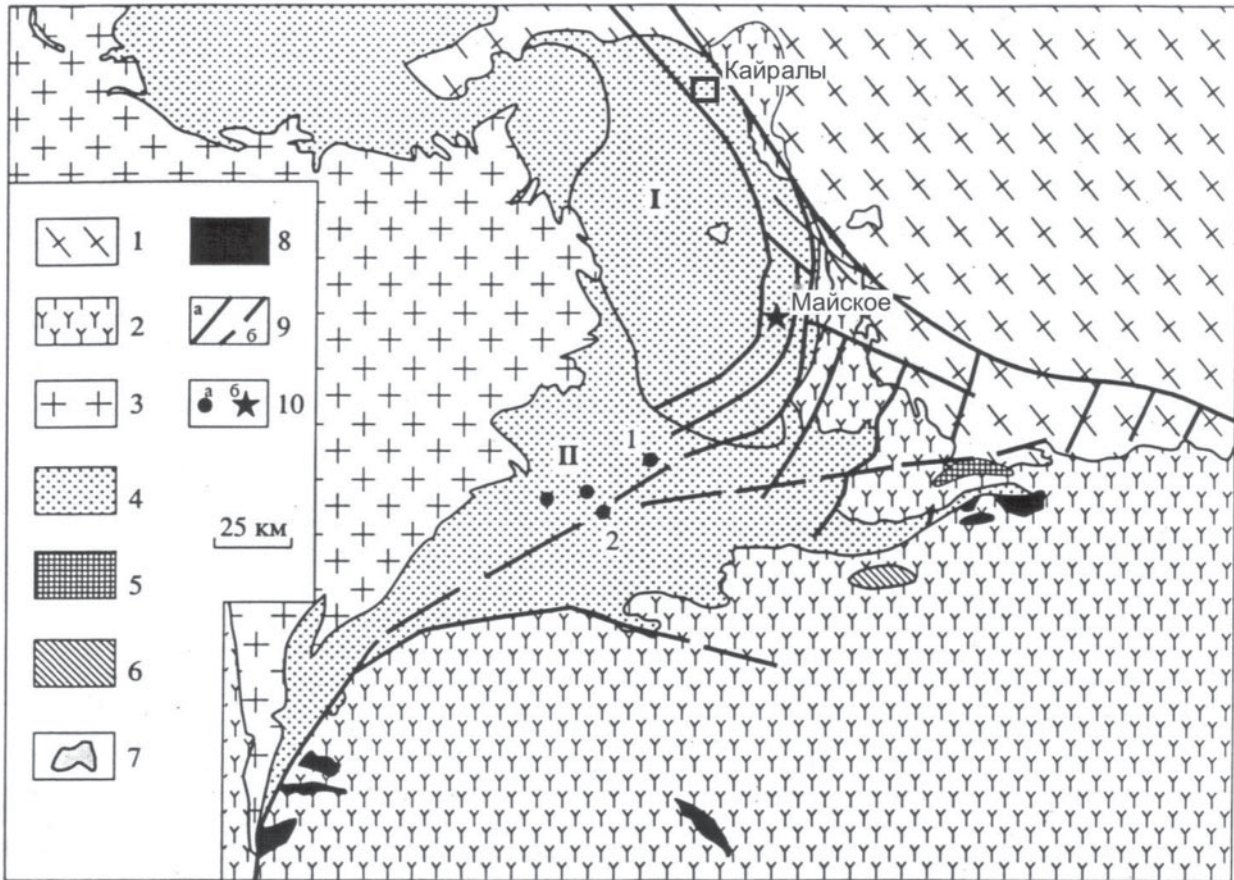


Рис. 1. Тектоническая схема Салла-Пана-Куоляярвинской части Лапландско-Карельского пояса (по [1] с изменениями и дополнениями).

I — Салла-Куоляярвинская структура; II — Куусамо-Панаярвинская структура; 1 — гранулиты и гнейсы Беломорского мегаблока; 2 — позднеархейские гранитоиды Карельского мегаблока (2.725—2.695 млн лет); 3 — свежикарельские раннепротерозойские граниты (1.880—1.770 млн лет); 4 — зеленокаменные породы; 5 — чарнокитовые граниты; 6 — калиевые граниты Нуоруунен (2.450 млн лет); 7 — палеозойские щелочные малые интрузии Салланлатва и Вуориярви (380 млн лет); 8 — дифференцированные, первично-расслоенные перидотит-габбро-норитовые интрузии (2.340—2.400 млн лет); 9 — глубинные разломы: прослеженные (а), предполагаемые по геофизическим данным (б); 10 — месторождения золота: золото-сульфидные (вкрапленный тип) Юмасуо (Juomasuo, a1), (Konttiahio, a2) и золото-кварцевое (жильное) Майское (б)

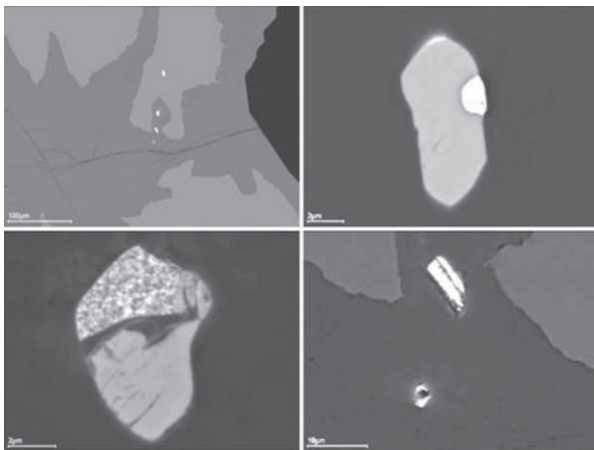


Рис. 2. Вверху слева: серое — пирит, тёмно-серое — гематит, чёрное — кварц, мелкие светлые зерна (сверху вниз) — пояснения далее. Вверху справа: верхнее светлое зерно в пирите, серое — мелонит $Ni_{0.96}Fe_{0.12}Co_{0.02}Te_2$, белое (зерно справа и кайма сверху) — золото $Au_{0.89}Ag_{0.11}$. Внизу слева: второе светлое зерно в гематите, серое — мелонит $Ni_{0.97}Fe_{0.21}Co_{0.02}Te_2$ и его тонкое срастание с золотом $Au_{0.80}Te_{0.11}Fe_{0.05}Ni_{0.04}$. Внизу справа: два нижних светлых зерна в гематите, вверху — мелонит $Ni_{0.98}Co_{0.06}Te_2$, внизу — золото $Au_{0.94}Ag_{0.06}$

ными породами основного и ультраосновного состава.

Для более обоснованного суждения о сходстве объектов методом ЭПР был изучен жильный кварц. Пробы взяты на проявлении Кайралы (12-1, 14-2, 23-1, 24-1, 41-1, 6745), месторождении Майском (56-3, 56-4, 57-2, «Отвал») и участке Курсуярви (63-1), расположенном между ними. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) от порошковых препаратов при температуре 290 К при определении Ge- и E-центров (мощность СВЧ 35 и 0.2 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца 200 мг) и температуре 77 К при определении Al- и Ti-центров (мощность СВЧ 7 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца 100 мг). Для нормирования интенсивности спектров использована линия ЭПР Mn^{2+} от референтного образца MgO, закреплённого на стенке резонатора. В качестве мер концентрации использован набор отраслевых кварцевых эталонов (ВИМС) и стандартный образец ДФПГ. Погрешности оценки абсолютной и относительной концентраций центров 25—30 и 10—15 %.

Перевод Al-, Ti-, Ge-дефектов в парамагнитные состояния $[AlO_4]^0$, $[GeO_4M^+]^0$, $[TiO_4R^+]^0$ ($M = Li, Na$; $R = Li, Na, H$) производился с помощью γ -излучения на установке МРХ- γ -20 [изотоп ^{60}Co , СПбГТИ(ТУ)] при комнатной температуре. Дозы облучения для обнаружения Ge- и Ti-центров — 0.5 Мрад (мощность 20 рад/с), Al-центров — 30 Мрад (мощность 70 рад/с), что приближается к условиям их насыщения. Облучались исходные и подвергнутые часовому отжигу при 520 и 1020 °С образцы. Их предварительная прокалка способствует пошаговому переходу Al-дефектов в потенциально парамагнитные комплексы — алюмощелочные дефекты $[AlO_4M^+]^0$, а также исключению влияния природного облучения на концентрацию парамагнитных центров после лабораторного облучения. Для определения концентрации E_1' -центров использована их термоактивация при 300 °С в течение 10 мин.

Ti-центры не обнаружены, их концентрация ниже 0.2 ppm. Следы Ge-центров в виде $[GeO_4Li^+]^0$ -центра достоверно присутствуют только в образцах 24-1 и 6745 на пределе обнаружения 0.01—0.02 ppm. В спектре образца 63-1 кроме линий ЭПР от парамагнитных центров в решетке кварца есть сигналы от Mn^{2+} в карбонате, указывающие на загрязнение кварцевой пробы этой фазой. Линии $[AlO_4]^0$ -центров есть в спектрах ЭПР большинства образцов в исходном состоянии. Они обязаны природному радиационному потоку, приводящему к ионизации дефектов $[AlO_4M^+]^0$. В образцах, стимулированных при 300 °С, в небольших концентрациях фиксируются радиационные E-центры (см. таблицу).

Облучение образцов дозой 30 Мрад приводит к росту концентрации $[AlO_4]^0$ -центров в хорошем соответствии с трендом (ppm): $C_\gamma = 1.0 + 2.5 \cdot C$, где постоянный член в 1 ppm, видимо, соответствует радиационному федингу. Если перед облучением кварц отжечь при 520 °С, то фиксируются более высокие концентрации $[AlO_4]^0$ -центров, отражающие полное

содержание их предцентров $[AlO_4M^+]^0$. Нормированное естественное содержание $[AlO_4]^0$ -центров на полное содержание предцентров $[AlO_4M^+]^0$, определенное как C/C^{500}_γ , коррелирует с концентрацией радиационных E-центров (рис. 3). Из-за высокой скорости фединга $[AlO_4]^0$ -центры отражают мощность современного радиационного потока, E-центры — суммарную палеодозу. Для кварца Кайралы значения обеих характеристик более высокие, чем для Майского (рис. 4).

После отжига при 520 °С и облучения проб кварца дозой 30 Мрад концентрация $[AlO_4]^0$ -центров в среднем по выборке в 1.4 раза выше, чем в облученных без отжига препаратах. Распределение концентраций этих центров при разных условиях радиационно-термической активации проб даны на рис. 5.

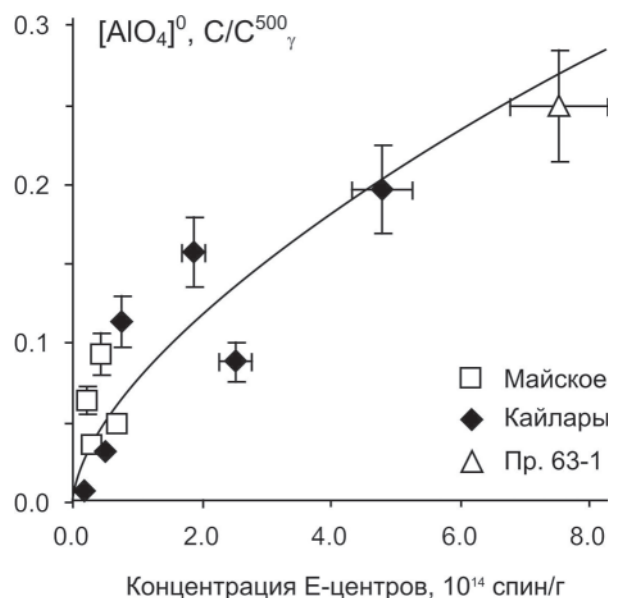


Рис. 3. Соотношение между концентрацией в образцах кварца E-центров и нормированным естественным содержанием в них $[AlO_4]^0$ -центров

Концентрации в кварце парамагнитных центров

Обр.	E_1'	$[AlO_4]^0$, ppm				$[GeO_4Li^+]^0$	$[TiO_4R^+]^0$
	300 °С, 10 мин	исходный, С	30 Мрад, C_γ	520 °С +30 Мрад, C^{500}_γ	1020 °С +30 Мрад, C^{1000}_γ	520 °С +0.5 Мрад ppm	520 °С +0.5 Мрад ppm
	10^{14} сп/г						
Кайралы							
12-1	1.9	0.45	2.5	2.9	6.3	н.о.	н.о.
14-2	4.8	0.56	2.0	2.9	6.2	н.о.	н.о.
23-1	0.5	0.11	1.5	3.5	10.5	н.о.	н.о.
24-1	2.5	0.30	2.0	3.4	9.0	0.02	н.о.
41-1	0.2	0.02	1.0	2.2	6.4	н.о.	н.о.
6745	0.8	0.47	2.6	4.1	12.5	0.01	н.о.
Майское							
56-3	0.3	0.08	1.2	2.2	4.1	н.о.	н.о.
56-4	0.2	0.11	1.4	1.7	3.5	н.о.	н.о.
57-2	0.7	0.12	1.4	2.5	3.6	н.о.	н.о.
Отвал	0.4	0.25	1.3	2.6	5.8	н.о.	н.о.
63-1	7.5	1.3	4.4	5.4	10.1	н.о.	н.о.

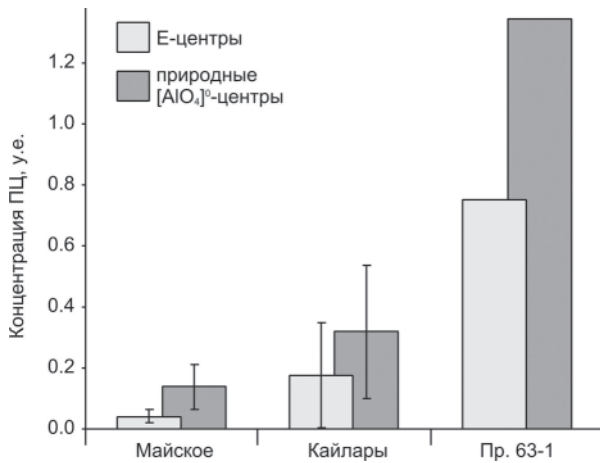


Рис. 4. Распределение радиационных парамагнитных центров в кварце золоторудных проявлений

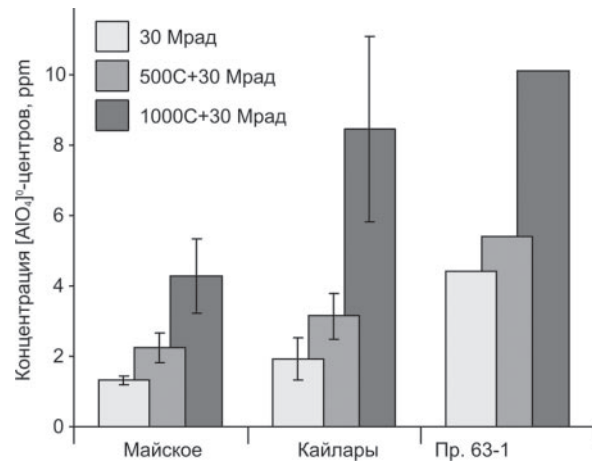


Рис. 5. Распределение Al-центров в кварце золоторудных проявлений

Самые низкие значения зарегистрированы для кварца Майского. На диаграммах концентраций C_γ , C^{500}_γ , C^{1000}_γ кварцы Майского и Кайралы формируют компактные поля в области низких и относительно высоких значений (рис. 6).

Приращение концентрации $[AlO_4]^{0-}$ -центров в результате отжига при 520 °С, предваряющего облучение, можно связать с разрушением ассоциаций вакансий с $[AlO_4M^{+}]^{0-}$ -комплексами, сформированными в ходе длительного облучения кварца в природе. Как видно из диаграммы $C^{500}_\gamma - C_\gamma$, примерно 1/3 $[AlO_4M^{+}]^{0-}$ -комплексов имеет нарушенную структуру и выведена из состояния предцентров $[AlO_4]^{0-}$. Значительное повышение концентрации $[AlO_4]^{0-}$ -центров в предварительно отожжённом облучённом кварце — результат конверсии дефектов $[AlO_4H^{+}]^{0-}$ в предцентры $[AlO_4M^{+}]^{0-}$. Таким образом, отношение $C^{500}_\gamma/C^{1000}_\gamma$ соответствует доле Al-дефектов в ассоциации со щелочным компенсатором — $[AlO_4M^{+}]^{0-}/([AlO_4M^{+}]^{0-} + [AlO_4H^{+}]^{0-})$. Диаграмма $C^{500}_\gamma - C^{1000}_\gamma$ показывает, что по этому отношению выделяются две серии: кварц

Кайралы характеризуется пониженным вкладом $[AlO_4M^{+}]^{0-}$ (36 %) по сравнению с Майским (52 %).

Концентрация Al-центров в кварце после отжига служит мерой количества структурных примесей в решетке, в первую очередь — Al. Изученный кварц характеризуется их очень низким содержанием: Ge и Ti почти отсутствуют, Al не превышает 12.5 ppm. В особо чистом кварце Кузнечихинского месторождения они лежат в пределах 5—9 ppm, в концентрациях 0.1—0.3 и 0.05—0.15 ppm есть Ti и Ge. Кварц Майского может оказаться ещё более качественным, содержания Al в нём — 3.5–6 ppm. Низки содержания структурной примеси и в кварце Кайралы — 6–13 ppm.

Выводы. Изученные золоторудные кварцы в целом близки по составу и низким концентрациям парамагнитных центров, но отличимы по структурному состоянию Al-центров:

- Концентрации Al-центров в кварце Кайралы несколько выше, чем в кварце Майского. Кварц жилы 63-1 тяготеет к первому.

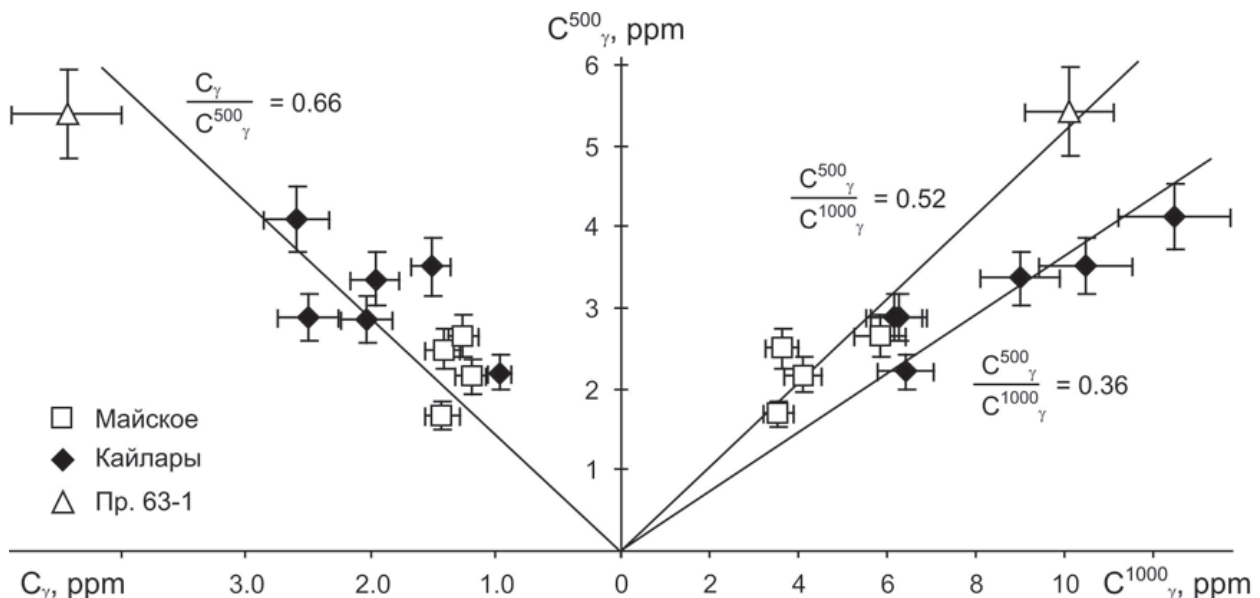


Рис. 6. Соотношение между концентрациями в образцах кварца Al-центров на разных этапах радиационно-термической активации

- Кварц Кайралы характеризуется пониженным вкладом щелочных разновидностей Al-дефектов. Этот типизирующий признак более значим, чем концентрация Al-центров. Кварц жилы 63-1 по нему ближе к Майскому.

- Подтверждена «золоторудность» кварца Кайралы — обогащённость такого кварца аналогичными примесными дефектами ранее отмечалась многими авторами.

- По результатам ЭПР-спектроскопии изученный кварц, особенно Майского, относится к особо чистым. Он является ценным сырьём для производства оптического стекла и солнечного кремния.

Литература

1. Ward P., Harkonen I., Nurmi P. A., Pankka H. S. Structural studies in the Lapland greenstone belt, northern Finland and their application to gold mineralization // Current Research 1988. Geol. Surv. Finland. Espoo, 1989. P 71—77.

ФОСФОРИТ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ИБСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СЫСОЛЬСКАЯ МУЛЬДА). АНАТОМИЯ, СТРУКТУРНЫЕ И ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ю. В. Глухов¹, Б. А. Макеев¹, В. Н. Филиппов¹, С. И. Исаенко¹, Д. А. Варламов²

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; Glukhov@geo.komisc.ru

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; dima@iem.ac.ru

Фосфориты традиционно рассматриваются как ценное природное минеральное удобрение. В качестве примера, можно упомянуть работы Г. И. Бушинского, Н. И. Ерёмкина, М. И. Карповой, В. Н. Холодова, Я. Э. Юдовича [2, 5, 7, 12, 13], дающих достаточно полное представление о платформенных фосфоритах, в частности, о фосфоритах Восточно-Европейской платформы и их происхождении.

О фосфатоносных отложениях, имеющих в пределах Сысольской мульды и на других сопредельных ей территориях северо-востока Восточно-Европейской платформы, есть упоминания, относящиеся уже к концу XIX века. В частности, В. И. Силин [11] сообщает об обнаружении непосредственно в бассейне р. Сысолы фосфоритоносных месторождений Э. В. Цикендратом, проводившим здесь в 1893—1895 гг. географические и ботанические исследования. Позднее, к примеру, в работах Н. П. Юшкина, В. А. Илларионова, Н. Д. Василевского, Ю. В. Жукова, А. М. Павлова, Е. П. Калинина, О. С. Ветошкиной, В. Н. Филиппова и др. [1, 3, 6], публиковались сведения о геологии, особенностях минералогии и генезисе фосфоритов Сысольской площади. В районе с. Иб (д. Каргорт), на левом берегу р. Сысолы (примерно в 56 км на юг от Сыктывкара) имеются выходы фосфоритоносных среднеюрских отложений, относимые к объектам геологического наследия [4].

Фосфориты, в частности, фосфоритовые конкреции, которые встречаются в районе с. Иб (д. Каргорт), представляют собой довольно сложные иерархизованные природные объекты. Возможно поэтому, несмотря на давнюю историю обнаружения фосфоритов, минералогическая их изученность, все ещё невысокая. В данной статье приводятся сведения об

анатомии, структурных и вещественных характеристиках фосфорита из Ибского проявления.

Местонахождение фосфорита. Изучаемый фосфорит (конкреция) был извлечён из русла ручья, дренирующего сложенное юрскими отложениями оползневое тело, примерно на уровне, отвечающем фосфоритоносному интервалу волжского яруса, описанного С. В. Лыуровым и его коллегами [9]. Других отложений обильно насыщенных фосфоритоносными конкрециями в данном районе нет. Поэтому относительный возраст отложений, вмещающих фосфорит, принят как юрский (предположительно волжский).

Макроскопическое описание. Фосфоритовая конкреция имеет характерный темно-серый цвет, сочетающийся с тусклым блеском на чёрных гладких («засаленных») участках. Конкреция характеризуется округло-эллипсоидной формой, с небольшими выступами и неровностями в местах выхода наружу чёрных фоссилизированных фаунистических остатков (рис. 1, а). Линейные размеры конкреции — 47×45×31 мм.

Анатомия. На спиле хорошо заметны следующие особенности анатомического строения фосфорита. Для фосфоритовой конкреции в целом характерна пелитоморфная структура. На сколах фосфорит фактурно напоминает керамику. У конкреции есть субконцентрическая зональность. Окаменелая раковина моллюска с размерами 25×42 мм составляет ядро конкреции (рис. 1, б, в). Пространство внутри раковины тёмно-серое (относительно светлое) пелитоморфное и неоднородно — заполнено различными мелкими биогенными элементами (фоссилиями, детритом, пеллетами и т.п.). Тело раковины концентрически (муфтообразно) окружено таким же, как и в ядре, тёмно-серым (относительно свет-



Рис. 1. Конкреция ибского фосфорита:

а — внешний вид, б — внутреннее строение (спил, искусственный контраст), в — схематическая зарисовка спила. Цифры в кружках на схеме отвечают разным участкам отбора проб: 1 — оболочка, 2 — мантия, 3 — светлые прожилки

лым) пеллетосодержащим материалом — мантией. Граница между раковиной и мантией чёткая. Толщина мантии составляет 5–8 мм. За мантией следует оболочечная часть. Она заметно темнее (чёрная) и характеризуется однородной пелитоморфной структурой. Толщина оболочки составляет 3–5 мм. Граница между мантией и внешней оболочкой диффузная. Под ультрафиолетовой лампой проявляется сложное строение ядра, видны различия мантии и оболочки.

Ядро, мантия и оболочка фосфоритовой конкреции пронизаны немногочисленными субрадиальными неминерализованными микротрещинами, имеющими выходы на её поверхности. Есть выклинивающиеся «слепые» микротрещины (трещины усыхания), выполненные светло-серым апатитом с вкраплениями зелёного глауконита и прозрачного кварца, которые расположены на границе между раковинным ядром и мантией и характеризуются как концентрическими, так и радиальными направлениями.

Оптическая микроскопия. Изучение фосфорита в шлифах проводилось при помощи оптического микроскопа Полам-213М. В шлифах видно, что основная масса фосфорита (апатита) имеет пелитоморфную структуру (рис. 2). В фосфорите имеются биогенный детрит, обломки аллотигенных минералов, зёрна аутигенных минералов и биоморфозы. Так, в шлифах удавалось наблюдать многочисленные остатки радиолярий, разной степени сохранности. Отмечались также остатки пелиципод, фораминифер. Встречались образования, напоминающие спиккулы губок. Имеются участки, имеющие пеллетовую структуру, с выраженным обилием округлых глауконитовых зёрен и раковинных фоссилий. Особенностью фосфорита является наличие мелких округлых (сферических и эллипсоидальных) пустот неясного генеза. Некоторые из них сформировались, возможно, в результате неполной фоссилизации раковин, или оставшихся на месте гибели мелких мягкотелых бесскелетных организмов, или разложения одноклеточ-

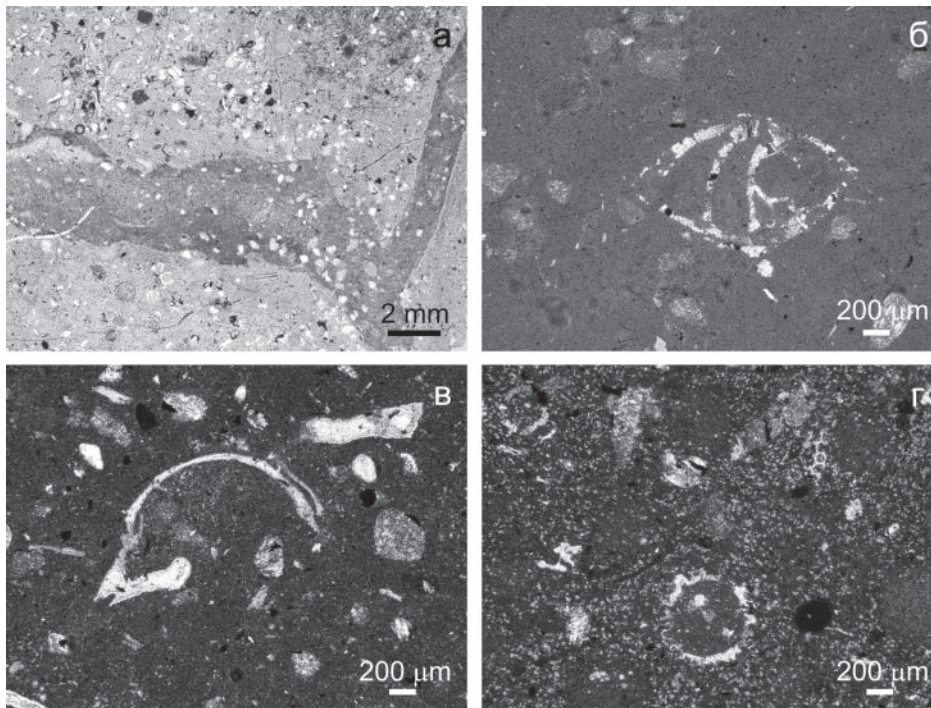


Рис. 2. Структура и биоморфозы ибского фосфорита (оптический микроскоп, шлифы, николи — «+»):

а — аллотигенные минеральные обломки, аутигенные зёрна минералов, органогенный детрит и биоморфозы, погружённые в пелитоморфный матрикс (тёмное в центре — область светлой прожилки); б—г — биоморфозы фораминиферы (б), пелициподы (в), радиолярии (г)

ных водорослей. Имеются также примеры со специфичными пустотами сложной формы.

Электронная микроскопия. При помощи сканирующего электронного микроскопа (JSM-6400, Jeol) была детально изучена поверхность скола фосфорита (средняя часть конкреции). Анализ растровых изображений при микрозондовом контроле показывает, что пелитоморфная структура представляет собой агрегат хаотично ориентированных зёрен апатита фосфорита (рис. 3, г). Характерный размер зёрен

цемента — околомикронный. В фосфорите встречаются участки с цементационной структурой сульфидов (рис. 3, б). Так же, как и в оптическом микроскопе, наблюдается участки распространения минеральных аллотигенных обломков (кварц, полевые шпаты), аутигенных минералов (глауконит, дисульфиды триады железа, карбонат- CaCO_3), органический детрит и биоморфозы (рис. 3, а, в). Отмечаемые биоморфозы имеют различный состав — апатитовый, карбонатный (CaCO_3) и пирит-марказитовый. Есть приме-

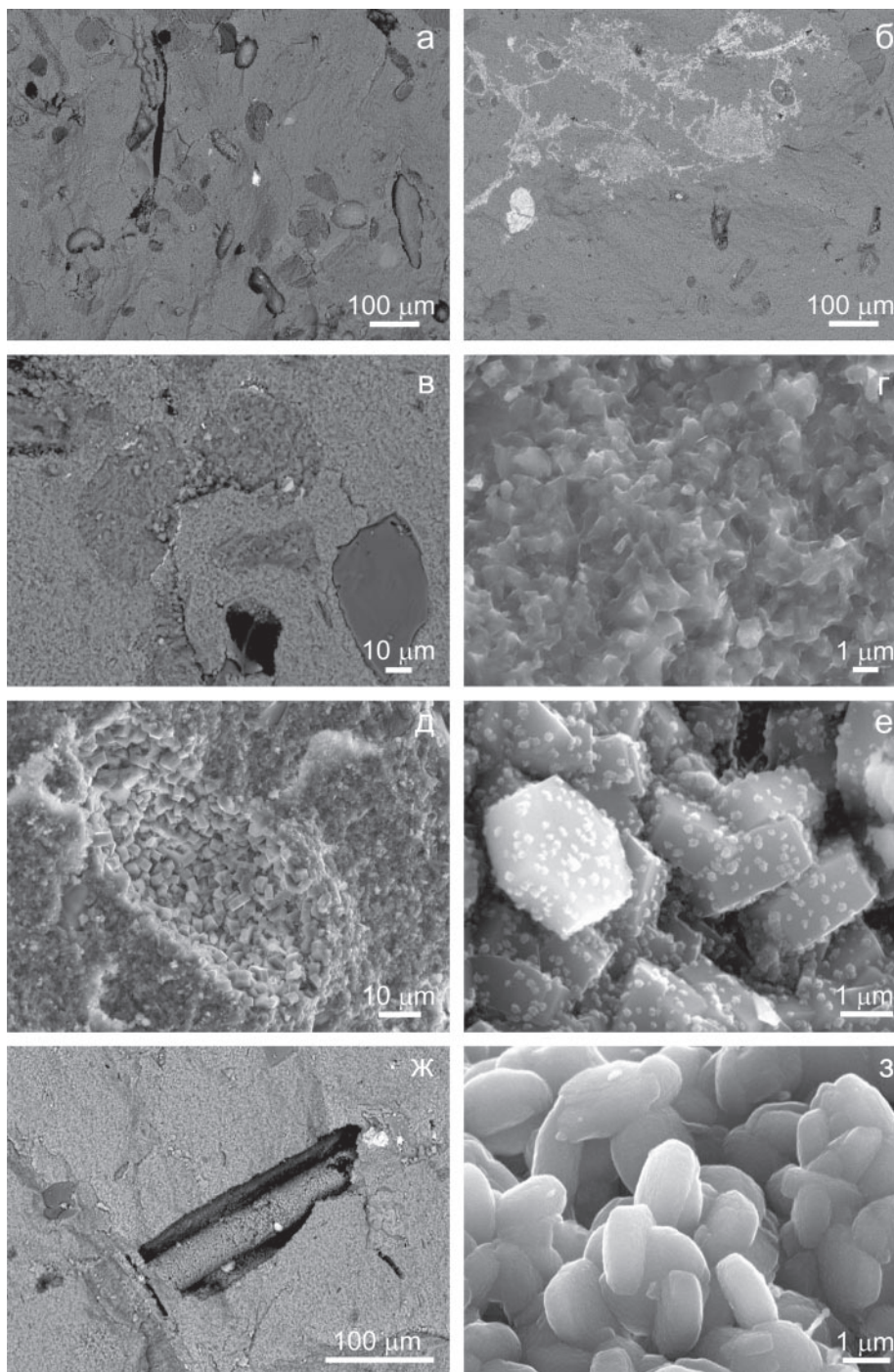


Рис. 3. Детали свежесколотой поверхности ибского фосфорита (СЭМ JSM-6400):

а — биогенный детрит, б — сульфидная цементация, в — минеральные обломки и пеллеты, г — пелитоморфная структура, д — микрожеода, е — кристаллики апатита с «присыпкой» («узор на шляпе мухомора»), ж, з — спикула губки: ж — общий вид, з — комковатый агломерат зёрен апатита («козинаки» или «орехи в сахаре»). Растровые режимы: а—в, д—ж — обратно-рассеянные электроны; г, з — вторичные электроны

ры сложного минерального состава биоморфоз. Например, тело радиолярии — апатитовое, а панцирь — карбонатный: Специфичный комковатый агломерат из уплощенных округлых зёрен апатита (типа «козинаки» или «орехи в сахаре») является характерной структурной особенностью некоторых биогенных образований (рис. 3, ж, з). Размер зёрен — 1–2 мкм. Отмечаются фрамбоидальные выделения пирита (FeS₂). Индивиды пирита в них представлены идиоморфными октаэдрическими кристалликами. Размер кристалликов ~ 0.5 мкм. В фосфорите имеется специфичная структура минеральных выделений — секреторно-жеодовая (рис. 3, д), характерная для биогенных микропустот (20–50 мкм — диапазон типичных размеров), стенки которых обросли огранёнными призматическими кристалликами апатита или другими ми-

неральными фазами, имеющими размер 2–3 мкм. Обычно на поверхности таких кристалликов находятся мелкие минеральные образования более поздней генерации («присыпка») с размерами 0.1–0.2 мкм (рис. 3, е). Плотность этих выделений варьирует. В одних примерах распределение их равномерное («узор на шляпе мухомора»), в других примерах могут наблюдаться цепочки и сгустки. Минеральный состав этих выделений непостоянен.

Химический состав (рентгенофлуоресцентный анализ — РФА). РФА производился с использованием энергодисперсионного спектрометра Horiba MESA-500W, аналитик — С. Т. Неверов. При проведении РФА-анализа использовались уплощенные пробы-осколки фосфорита размером 0.5–1.0 см. По данным РФА (табл. 1, 2) содержания P₂O₅ варьируют в

Таблица 1

Нормированные составы ибского фосфорита (данные рентгенофлуоресцентного анализа, уплощённые двусторонние пробы-осколки)

№ пробы	Химический компонентный состав, мас %													
	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	SrO	Y ₂ O ₃	U ₃ O ₈	P ₂ O ₅	S	Сумма
2437-1a (1)	0.4	н.о.	н.о.	1.8	2.4	7.1	48.4	0.1	0.3	0.03	0.05	38.5	0.9	100.0
2437-1a (2)	1.1	н.о.	0.2	3.6	5.5	18.3	40.4	0.1	0.2	0.09	0.09	29.9	0.5	100.0
2437-1б (1)	0.5	н.о.	н.о.	1.8	2.2	5.3	50.2	0.2	0.2	0.05	0.07	38.7	0.8	100.0
2437-1б (2)	0.4	3.0	н.о.	1.3	2.5	7.2	46.9	0.1	0.2	н.о.	0.03	37.5	0.9	100.0
2437-2a (1)	0.4	н.о.	н.о.	1.6	2.9	8.4	48.3	0.3	0.2	0.01	0.02	37.0	0.9	100.0
2437-2a (2)	0.7	н.о.	н.о.	2.7	2.9	9.9	46.3	0.2	0.2	0.01	0.03	36.1	1.0	100.0
2437-2б (1)	0.5	н.о.	н.о.	2.2	1.9	5.8	51.8	0.2	0.3	0.01	0.03	36.3	1.0	100.0
2437-2б (2)	0.3	н.о.	н.о.	2.1	1.8	4.8	50.3	0.3	0.2	0.01	0.04	39.3	0.9	100.0
2437-2в (1)	0.3	н.о.	н.о.	2.0	2.1	5.4	50.9	0.2	0.3	0.01	0.04	37.9	0.9	100.0
2437-2в (2)	0.3	н.о.	н.о.	2.8	1.6	5.2	51.0	0.3	0.3	н.о.	0.03	37.6	0.9	100.0
2437-3 (1)	н.о.	н.о.	н.о.	1.7	4.3	10.4	47.7	н.о.	0.2	н.о.	н.о.	34.4	1.3	100.0
2437-3 (2)	0.8	н.о.	н.о.	2.2	4.1	9.7	47.5	0.1	0.1	н.о.	н.о.	34.6	0.9	100.0
2437-2ср*	0.4	–	–	2.1	2.1	5.9	50.5	0.2	0.3	0.01	0.03	37.6	0.9	100.0

Примечание. Номера проб (первые цифры), соответствующие разным участкам фосфоритовой конкреции: 2437-1 — оболочка, 2437-2 — мантия, 2437-3 — светлые прожилки. Цифры в скобках справа от номера отвечают разным сторонам одной и той же пробы-осколка. 2437-2ср* — среднее арифметическое «фоновое» (C_ф) по мантии фосфорита (без выдающегося состава 2427-2a (2)).

Таблица 2

Флуктуации химического состава фосфорита

№ пробы	Отношение частных значений к среднему «фоновому» (C _ф /C _{ср})													
	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	SrO	Y ₂ O ₃	U ₃ O ₈	P ₂ O ₅	S	
2437-1a (1)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	3	2	1	1	
2437-1a (2)	3	–	В	2	3	3	1	0	1	9	3	1	1	
2437-1б (1)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	5	2	1	1	
2437-1б (2)	1	В	–	1	1	1	1	1	1	Н	1	1	1	
2437-2a (1)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	
2437-2a (2)	2	–	–	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	
2437-2б (1)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2437-2б (2)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2437-2в (1)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2437-2в (2)	1	–	–	1	1	1	1	1	1	Н	1	1	1	
2437-3 (1)	Н	–	–	1	2	2	1	Н	1	Н	Н	1	1	
2437-3 (2)	2	–	–	1	2	2	1	0	1	Н	Н	1	1	

Примечание. «В» — выше фона, «Н» — ниже фона, «–» — некорректное значение или отсутствие данных

диапазоне 30–39 мас. %. Фосфоронасыщение оболочек и мантии фосфорита (основная масса конкреции) — сравнительно высокое и примерно одинаковое ~ 36–39 мас. % («чистые поверхности»). Здесь и далее выделяется состав пробы-осколка 2437-1а-1, поверхность которого изобилует жёлто-бурыми нацветами. В этом примере содержание P_2O_5 самое низкое ~ 30 мас. %. Не намного меньше содержание P_2O_5 (34–35 мас. %) оказалось у минерализованной трещины (светлые жильные участки). Аналогично поведение еще одного главного компонента фосфорита — кальция, входящего в состав апатита. Концентрации CaO варьируют в диапазоне 48–52 мас. % («чистые поверхности») и также сравнительно близки как у оболочечной части фосфорита, так и у его мантии. На покрытом гипергенным нацветом сколе пробы 2437-1а-1 зафиксировано самое низкое содержание CaO ~ 41 мас. %. У светлого жильного участка в центральной части фосфоритовой конкреции зафиксировано несколько пониженное количество CaO (47–48 мас. %). В поведении глинозёма, кремнезёма и калия, являющихся основными компонентами у таких минеральных примесей фосфорита, как глауконит, глинистое вещество и кварц, прослеживается суммарно-связанный антагонизм. Содержания их оказываются тем больше, чем меньше в составе фосфорита апатитовых компонентов — кальция и фосфора (табл. 3). Содержания SiO_2 , Al_2O_3 , и K_2O в оболочке и мантии фосфорита — близкие. Соответствующие загрузённые диапазоны варьирования содержаний («чистые поверхности») — 5–10, 2–3 и 0.3–0.7 мас. %. Содержания SiO_2 и Al_2O_3 в светлом жильном участке фосфорита почти в два раза больше. Для фосфорита в целом характерны небольшие содержания марганца и стронция — первые десятые доли мас. % MnO и SrO. В единичных примерах на сколах фосфорита было зафиксировано присутствие титана и магния

(0.15 мас. % TiO_2 , 3.04 мас. % MgO). Практически постоянны содержания в фосфоритовой конкреции железа (~ 1–3 мас. % Fe_2O_3) и серы (~ 0.8–1.0 мас. % S). Как в оболочечной, так и мантийной области фосфорита уверенно устанавливалось присутствие иттрия (0.01–0.09 мас. % Y_2O_3), урана (0.02–0.09 мас. % U_3O_8). Причём в оболочке фосфорита на сколах, покрытых нацветами, их особенно много.

Инфракрасная спектроскопия. Порошковые ИК-спектры зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu) в Институте химии Коми НЦ УрО РАН, аналитик — Е. У. Ипатова. Спектры ИК-поглощения оболочек и мантии ибского фосфорита весьма схожи (рис. 4). В этих спектрах наблюдаются известные для апатита колебательные полосы различной природы. Их интерпретация проводится нами с учётом данных из работ [7, 8, 10, 14, 15]. В области низких частот в спектрах проявляются преимущественно полосы валентных и деформационных колебаний аниона PO_4^{3-} : трижды вырожденные ν_3 (1056–1059 cm^{-1}), деформационные γ_4 (дублет, 579 и 606 cm^{-1}), полносимметричные (невырожденные) валентные ν_1 (968 cm^{-1}). Широкая полоса абсорбции с максимумом 3420–3422 cm^{-1} связана с присутствием в структуре апатита гидроксила (ОН). Наблюдается некоторая асимметрия данной полосы, свидетельствующая об её неэлементарности. Данная полоса, по видимому, является результатом переналожения, как минимум, двух компонент. Судя по работе [8], это может быть вызвано одновременным присутствием в структуре фторапатита двух групп гидроксильных, имеющих соответствующие водородные связи с фтором и кислородом. Дублетная полоса с частотными максимумами 1427 и 1460 cm^{-1} обусловлена ν_3 колебаниями карбонат-ионов (CO_3^{2-}), входящих в структуру апатита (карбонатапатита). Полоса 871 cm^{-1} , как следует, например, из работы [15], в которой изучал-

Таблица 3

Расчетный минеральный состав фосфорита, мас. %

№ пробы	«Пирит»	Апатит	Глауконит	«Кальцит»	Кварц	Оксигидроксиды железа	Сумма
2437-1а (1)	2	87	6	0.0	5	0.0	100.0
2437-1а (2)	1	70	16	0.1	12	0.9	100.0
2437-1б (1)	1	90	7	0.0	2	0.0	100.0
2437-1б (2)	2	84	9	0.0	5	0.0	100.0
2437-2а (1)	2	85	7	0.0	6	0.0	100.0
2437-2а (2)	2	82	9	0.0	6	0.2	99.2
2437-2б (1)	2	85	6	3	3	0.2	99.2
2437-2б (2)	2	89	5	0.0	3	0.4	99.4
2437-2в (1)	2	89	5	0.0	3	0.3	99.3
2437-2в (2)	2	88	5	0.3	3	0.9	99.2
2437-3 (1)	2	81	4	2	10	0.1	99.1
2437-3 (2)	2	81	11	1	5	0.0	100.0

Примечание. Алгоритм расчёта минеральных компонент : 1 — дисульфид триады железа, «пирит» (по сере); 2 — апатит (по фосфору); 3 — глауконит+глинистые минералы (по калию, алюминию и кремнию); 4 — карбонат, «кальцит» (по кальцию за вычетом долей апатита и глауконита); 5 — кварц (по кремнию, за вычетом долей глауконита и глинистых минералов); 6 — железо в составе оксигидроксидов (остаток железа)

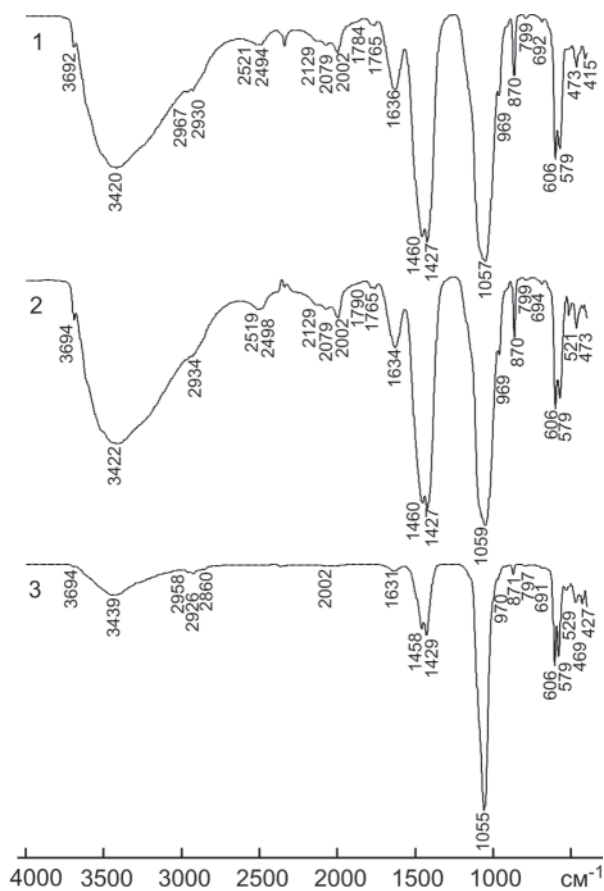


Рис. 4. Спектры инфракрасного поглощения ибского фосфорита: 1 — оболочка, 2 — мантия, 3 — светлые прожилки

ся фосфорит с карбонат-фторапатитовым составом, может также принадлежать ионам CO_3^{2-} . Отметим, что в ИК-спектрах многих карбонатных минералов, в диапазоне $840\text{--}880\text{ см}^{-1}$ [10] имеется узкая интенсивная полоса ν_2 колебаний. В спектре ИК-поглощения околораковинной «слепой» минерализованной трещины имеются практически все те же полосы, однако соотношения между ними отчётливо отличаются от таковых в спектральных регистраграммах основной массы фосфоритовой конкреции — её мантии и оболочки. В спектре этого жильного образования интенсивность полос поглощения CO_3^{2-} и OH^- заметно меньше (соответственно, в ~ 2 и ~ 3 раза). За исключением дублета 579 и 606 см^{-1} , положение максимумов полос в этом спектре отчётливо сдвинуто. При этом линии дублета 579 и 606 см^{-1} явно «острее» (у них меньше полуширина). В спектрах фосфорита есть слабые полосы, которые не удалось идентифицировать. Скорее всего, данные полосы связаны минеральными или органическими примесями в фосфорите.

Выводы. Учитывая данные РФА ибского фосфорита, прогнозные уровни концентрирования в нём таких компонентов, как фтор и CO_2 и типизацию фосфоритов по химическому составу М. И. Карповой [7], можно заключить, что ибский фосфорит относится к высокофосфатной группе. Состав фосфорита практически однороден. В ибском фосфорите содержится токсичный иттрий и радиоактивный уран в коли-

чествах, составляющих сотые мас. %. Они не представляют опасности при наружном контакте с фосфоритом, однако при попадании фосфорита в желудочно-кишечный тракт и, особенно, в лёгкие человека (например, в виде пыли) могут нанести вред его здоровью.

Изученный юрский фосфорит из окрестностей с. Иб представляет собой пример конкреции, имеющей сложную историю формирования. Фосфоритовая конкреция имеет ядро, представленное фоссилизованной раковинкой моллюска, наполненной отчётливо неоднородным материалом. Эта центральная часть конкреции, по-видимому, формировалась в обстановке повышенной гидродинамической активности («стадия аккумуляции осадочных отложений»). Далее («стадия диагенеза вмещающих отложений») конкреция продолжала концентрически обрастать, что выражено в наличии у неё анатомически мало-контрастных мантии и оболочки.

Особенности ИК-спектров указывают на то, что основная масса апатита ибского фосфорита представлена карбонатгидроксилфторапатитом. С учетом данных М. И. Карповой [7], степень окристаллизованности апатитовой минеральной матрицы фосфорита можно охарактеризовать как невысокую, поскольку в структуре минерала есть много CO_3^{2-} и OH^- . Последних явно меньше в апатите из пронизывающих фосфорит светлых прожилков, что указывает на более высокую кристалличность минерала в этом случае. Об этом же свидетельствует большая «острота» линий дублета 579 и 606 см^{-1} , наблюдаемая у спектров фосфорита из наложенных микропрожилков.

В строении фосфорита имеются особенности, имеющие фактурное сходство с пограничьем «фации метасоматоза» и «фации неизменных пород» какого-нибудь гидротермального или грейзенового макрообъекта. Выделения первичных «неизменённых реликтов» — аллотигенных минералов и биогенного детрита, соседствуют с вторичными аутигенными псевдоморфозами по ним. Синерезис (сокращение в объёме) первичного тела фосфатного геля и возможное дальнейшее уплотнение фосфоритовой конкреции, возникавшее по мере кристаллизации в ней аутигенных минералов и её обезвоживания, привели к возникновению радиальных и концентрических трещин — ранних, минерализованных и поздних (позднейших), полых. Последнее — ни что иное как «жильная фация». Причём, аутигенное формирование глауконита и кварца в фосфорите в пронизывающих его минерализованных микропрожилках, судя по сходству размеров и одинаковому характеру выделений этих минералов, происходило одновременно. Процесс разложения и растворения биогенных остатков породил специфичные биоморфоподобные и округлые пустоты в фосфорите. На стенках этих пустот («микрожеод») можно наблюдать эффектные агрегаты кристалликов апатита, нередко в парагенезисе с другими минералами, которые по совершенству кристаллов и эстетическому воздействию могут быть

сопоставимы с популярными крупными и гигантскими кристаллами горного хрусталя или аметиста в друзах и жеодах из занорышей или погребов Урала или Бразилии.

Авторы выражают признательность Г. В. Чупрову, чей зоркий глаз и доброе сердце обеспечили нас фосфоритом для исследований. Слова благодарности есть в адрес В. А. Салдина, который помог с описанием шлифов фосфорита и дал полезные консультации по вопросам стратиграфии и литологии юрских отложений. Авторы признательны И. И. Голубевой за помощь в фотографировании шлифов, Т. Н. Бушневой, регистрировавшей спектры рентгенолюминесценции фосфорита, а также Г. Г. Зайнулину поспособствовавшему получению спектров ИК-поглощения.

Исследования проводились при поддержке Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Металлогения и минералогические критерии прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых Тимано-Североуральского региона», гранта НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Агроминеральное и горно-химическое сырье европейского Северо-Востока СССР [Текст] / Н. П. Юшкин, Б. А. Илларионов, Н. Д. Василевский и др. Сыктывкар, Ин-т геологии, Коми фил. АН СССР, 1987. 132 с.
2. Бушинский Г. И. Апатит. Фосфорит. Вивианит. (Фосфаты кальция, их минералогия, геология, происхождение и способы изучения) // Научно-популярная серия. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 92 с.
3. Ветошкина О. С., Филиппов В. Н. Конкреционные фосфориты нижнемеловых отложений северо-востока Русской плиты / Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 426—435. <http://zoloto-almaz.narod.ru>
4. Геологическое наследие Республики Коми (Россия) / составитель П. П. Юхтанов. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. 350 с.
5. Ерёмин Н. И. Неметаллические полезные ископаемые. М.: Изд-во Московского университета, 2007. 460 с.
6. Калинин Е. П. Фосфориты Республики Коми и перспективы их освоения // Вестник Института геологии, 2003. № 5. С. 2—3. <http://zoloto-almaz.narod.ru>
7. Карпова М. И. Состав и генезис мезозойских фосфоритов востока Русской платформы. М.: Наука, 1982. 127 с.
8. Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г. Об изоморфизме фтор-гидроксил в апатите по данным инфракрасной спектроскопии // ЗВМО, 1970. 2-я сер. Ч. 99. С. 609—614.
9. Льюров С. В., Молин В. А., Попов С. А., Швецова И. В. Юрские отложения в окрестностях села Иб (Ибское месторождение горючих сланцев) // Геология европейского севера России. Сыктывкар, 1999. Сб. 4. С. 12—25. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 103).
10. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М. Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.
11. Силин В. И. История географических и краеведческих исследований Европейского Северо-Востока России: учебно-библиографическое пособие. Сыктывкар: Изд-во Коми пед. ин-та, 2006. 218 с.
12. Холодов В.Н. Геохимия фосфора и происхождение фосфоритов. Сообщение 2. Источники фосфора на континенте и генезис морских фосфоритов // Литология и полезные ископаемые, 2003. № 6. С. 563—583. Англоязычная версия: <http://www.springerlink.com/content/g33612juj87452pv/>
13. Юдович Я. Э. Семь генотипов фосфогенеза // Вестник Института геологии, 2006. № 6 (138). С. 2—6. http://www.geo.komisc.ru/public/vestnik/2006/138/pdf/138_2-6.pdf
14. Bochkaev G. R., Popov I. V., Kolosov A. S., Gordeeva G. I. Material composition and phase transitions during thermal-gravity beneficiation of phosphorite ores // Journal of Mining Science, 1980. Vol. 16. № 6. Pp. 611—614. <http://www.springerlink.com/content/5u2l561m5333ux75/>
15. Matthews A. The decarbonation of carbonate-fluorapatite (francolite) // American Mineralogist, 1977. Vol. 62. Pp. 565—573. http://www.minsocam.org/ammin/AM62/AM62_565.pdf

ФОСФОРИТ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ИБСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СЫСОЛЬСКАЯ МУЛЬДА). АУТИГЕННЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ

Ю. В. Глухов¹, Б. А. Макеев¹, В. Н. Филиппов¹, С. И. Исаенко¹, Д. А. Варламов²

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; Glukhov@geo.komisc.ru

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; dima@iem.ac.ru

Данная публикация является одной из статей с общим названием «Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда)...», размещённых в этом же сборнике. В ней содержатся сведения об микровыделениях сульфидов, отмечающихся в юрских фосфоритах из окрестностей с. Иб.

Несмотря на то, что доля сульфидов в ибском фосфорите не очень высока (~ первые об. %) они довольно часто и легко диагностируются в его разных участках. Благодаря своей высокой атомной плотности они отчётливо выделяются в растровых изображениях электронного микроскопа, полученных в режиме обратно-рассеянных электронов. Они также хорошо видны в аншлифах под оптическим микроскопом благодаря интенсивному отражению. Характеры выделений сульфидов и их взаимоотношений с другими минералами позволяют утверждать, что сульфиды фосфорита имеют аутигенную природу. Форма выделений сульфидов многообразна (рис. 1). Сульфиды часто замещают биогенные образования (рис. 1, а), образуя биоморфозы (эллипсоидные, цилиндрические, ягодоподобные, звёздчатые и др.), формируют фрамбоидальные структуры (рис. 1, б), заполняют различные микротрещины (рис. 1, в) и межзерновые промежутки (стеснённые условия роста), а также свободно заполняют микрополости (свободное выполнение пространства, рис. 1, г). Размеры выделений сульфидов варьируют. Характерные размеры агрегатных выделений и скоплений сульфидов находятся в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Размеры микроиндивидов сульфидов варьируют от долей микрона до нескольких микрон.

Сульфиды со структурой пирита и марказита. Наибольшее распространение в ибском фосфорите получили сульфиды семейства железа (железа, кобальта, никеля). По составу эти железосодержащие сульфиды можно нестрого подразделить на две группы (табл. 1–3). У сульфидов, состав которых близок к чисто железистому соединению FeS_2 (Fe-дисульфид) удавалось обнаруживать выходящие за пределы двухсигмового интервала следовые значения меди (десятые мас. %) и мышьяка (до ~ 1 мас. %). В одном случае в составе минерала был определён марганец (~ 1.5 мас. %).

Вместе с тем, среди сульфидов семейства железа, определённое распространение имеют фазы переменного состава, содержащие помимо железа в значительных количествах никель (до ~ 22 мас. %) и кобальт (до ~ 10 мас. %)¹. В сумме атомная доля этих элементов могла достигать ~ 0.6 ат. ед. от общей суммы металлов в FeS_2 (1 ат. ед.). В этой группе Fe-Co-Ni-дисульфидов примерно в половине примеров устанавливается присутствие меди в количестве, превышающих первые мас. % (до ~ 5 мас. %). В этой же медьсодержащей подгруппе были встречены сульфиды с небольшими содержаниями цинка (0.3 и 0.7 мас. %). Для группы Fe-Co-Ni-сульфидов характерно следовые (пороговые) содержания мышьяка (до ~ 1 мас. %). Составы Fe-Co-Ni-сульфидов отвечают стехиометрии типа MeS_2 (один атом металла на 2 атома серы), т. е. также у Fe-сульфидов.

В традициях кристаллохимических расчетов описанные нами составы могут быть аппроксимированы исходя из предположения о том, что они представляют собой твёрдые растворы на основе пирита (FeS_2), ваэсита (NiS_2) и каттиерита (CoS_2). Однако необходимое для анализа составов построение треугольной диаграммы проводилось нами по массовым долям металлов сульфидов. Отказ от использования соответствующих минеральных компонент в нашем случае был вызван подозрением на то, что определение концентраций серы проводилось с большой погрешностью (из-за её летучести и возможным фоновым заражением препаратов ею). Напротив, оценка концентраций элементов-металлов Fe, Ni, Co, мало отличающихся по атомной плотности, имеет невысокую погрешность. Как будет видно дальше, этот подход может быть адекватным с учётом реальной структурной принадлежности сульфидов.

Составы железосодержащих сульфидов в нашем случае заметно варьировали по величине $(\text{Ni}+\text{Co})/\text{Fe}$. Несмотря на определённую вариацию, у Ni/Co-отношения, напротив, имеется тенденция к постоянству. Это хорошо видно на треугольной диаграмме, выстроенной по массовым долям Fe, Ni и Co, на которой точки составов сульфидов группируются вдоль отчётливого линейного тренда (рис. 2). Линия этого тренда выходит из угла треугольника, отвечающего массовой доле Fe в 100 мас. %, и пе-

¹ Прежде в опубликованных работах минералы с подобными составами, как правило, относили к бравоиту (синоним — мечерничит). В настоящее время согласно решениям Международной минералогической ассоциации (ММА) бравоит самостоятельным минеральным видом не признан, а относится к неструктурной никелевой разновидности пирита (никеля больше, чем железа); сведения взяты из базы данных Mindat по ссылке <http://www.mindat.org/min-759.html>.

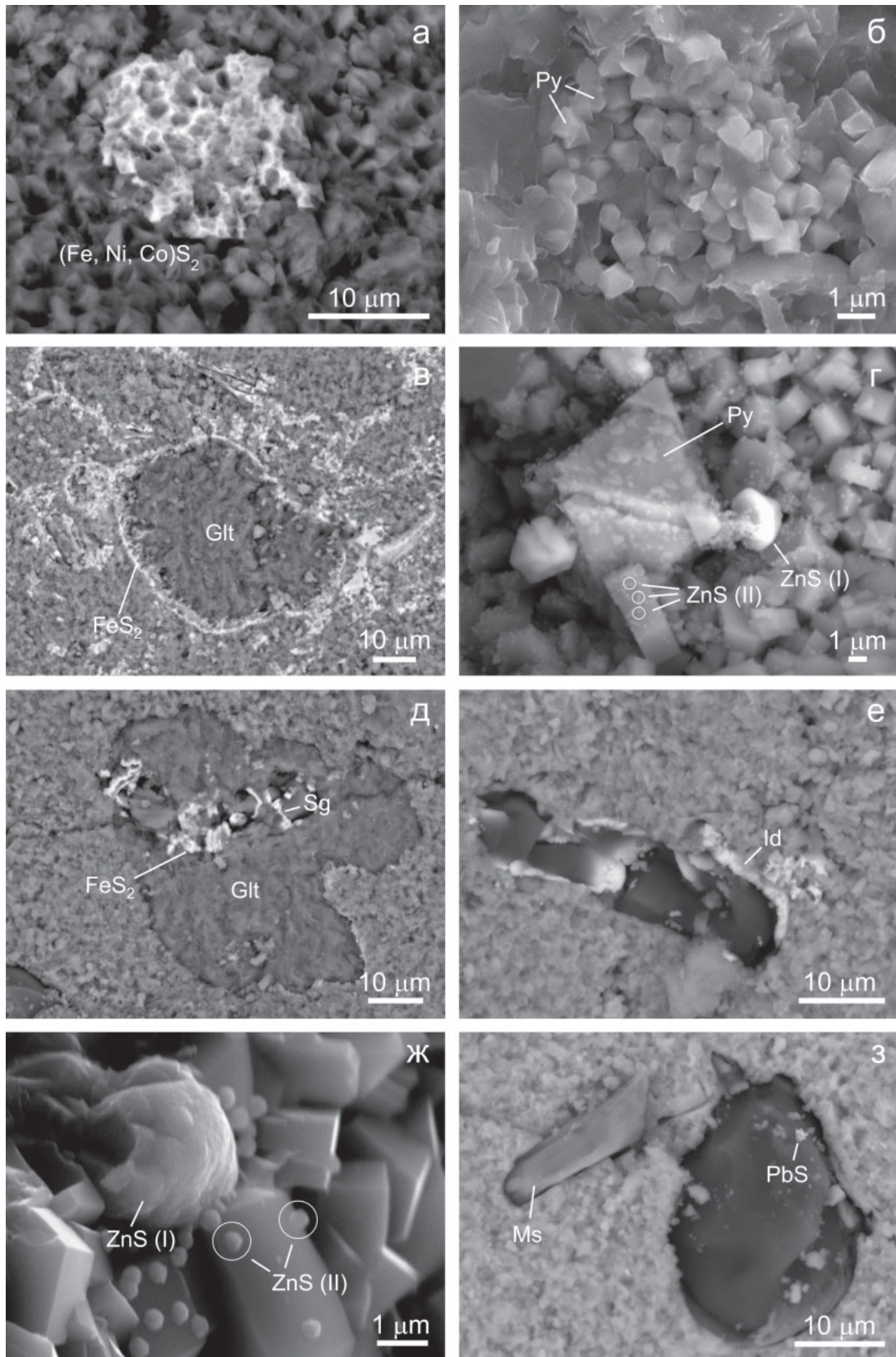


Рис. 1. Морфология микровыделений сульфидов в ибском фосфорите (в скобках номера составов из табл. 1, 2): а — пирит-марказитовая (Fe-Co-Ni-дисульфидная) апорадилярная биоморфоза в апатитовом матриксе (16–20); б — пиритовый (?) фрамбоид (84); в — поздние выделения сульфидов железа вокруг глауконита (49, 50); г — октаэдрический Co-Ni-пирит (28), тетраэдрический сульфид цинка (31, 32), «присыпка» сульфида цинка (30) в микрожеоде; д — Fe-Co-Ni-дисульфиды (76, 77) и «зигенит» (78) в трещине синерезиса в глауконите; е — выделения сульфидов железа (3) и «идаита» (4) вокруг костного обломка; ж — сульфид цинка первой (26, 35) и второй (36, 37) генерации в микрополости; з — одиночное выделение сульфида свинца (12) на ракушечном обломке по соседству с мусковитом. Растровые режимы: а, в–з — обратно-рассеянные электроны; б — вторичные электроны

Таблица 1

Состав сульфидов Ибского фосфорита (поверхность скола, данные микрозондового анализа)

№	Химический компонентный состав, мас. %																	Сумма					
	Ca	Sr	Mn	P	Fe	Ni	Co	Zn	Cu	Pb	Cd	S	As	K	Al	Si	Mg		Cl	Bi	Sb	Se	
3	12.85 ^φ	—	—	2.13 ^φ	20.45	0.81	0.43*	—	2.27	—	—	24.28	0.59*	—	—	—	—	—	—	—	—	63.81	
18	2.79 ^φ	—	—	1.07 ^φ	41.08	1.60	0.56	—	1.02	—	—	54.48	—	—	—	0.34 ^φ	—	—	—	—	—	102.94	
46	0.60 ^φ	—	—	0.28** ^φ	44.47	—	—	—	—	—	—	52.97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98.32	
47	0.20 ^φ	—	—	0.26** ^φ	46.52	—	—	—	0.19*	—	—	55.36	1.01*	—	—	—	—	—	—	—	—	103.54	
48	1.39 ^φ	—	—	0.51 ^φ	47.39	—	—	—	—	—	—	52.37	0.46*	—	—	—	—	—	—	—	—	102.12	
49	4.65 ^φ	—	—	1.64 ^φ	30.72	0.47	—	—	—	—	—	31.72	—	1.02 ^φ	1.30 ^φ	4.33 ^φ	0.38** ^φ	—	—	—	—	76.23	
50	2.17 ^φ	—	1.4	1.01 ^φ	42.95	—	—	—	—	—	—	48.26	—	—	0.68 ^φ	1.10 ^φ	0.35** ^φ	—	—	—	—	97.92	
67	1.13 ^φ	0.58** ^φ	—	0.47 ^φ	27.99	1.60	0.84	—	—	—	—	30.23	—	1.49 ^φ	3.12 ^φ	8.65 ^φ	0.99 ^φ	—	—	—	—	77.09	
84	4.09 ^φ	—	—	1.27 ^φ	34.96	0.67	0.14*	—	—	—	—	47.64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88.77	
85	2.09 ^φ	—	—	0.76 ^φ	41.20	0.53	0.07*	—	0.17*	—	—	52.74	—	—	0.48 ^φ	0.44 ^φ	—	—	—	—	—	98.48	
93	0.64 ^φ	—	—	0.18 ^φ	43.78	—	—	—	—	—	—	52.53	0.35*	—	—	—	—	—	—	—	—	97.48	
16	2.57 ^φ	—	—	0.94 ^φ	17.04	14.80	7.23	0.64	1.00	—	—	48.16	0.39*	—	—	0.25 ^φ	—	—	—	—	—	93.02	
17	2.39 ^φ	—	—	1.04 ^φ	22.92	14.03	4.97	—	1.29	—	—	52.86	—	—	—	0.26 ^φ	—	—	—	—	—	99.76	
19	7.27 ^φ	—	—	2.84 ^φ	16.89	14.16	6.29	—	0.80	—	—	45.87	—	—	—	0.36 ^φ	—	—	—	—	—	94.48	
20	3.00 ^φ	—	—	1.43 ^φ	13.22	19.71	8.85	—	2.06	—	—	53.15	—	—	—	0.63 ^φ	—	—	—	—	—	102.05	
28	2.76 ^φ	—	—	1.12 ^φ	18.26	16.82	6.92	0.28	0.45*	—	—	49.66	—	—	—	0.08 ^φ	—	—	—	—	—	96.35	
38	5.14 ^φ	—	—	2.35 ^φ	30.35	6.67	2.56	—	0.80	—	—	49.18	0.46*	—	—	0.16** ^φ	0.37 ^φ	—	—	—	—	98.04	
39	4.91 ^φ	—	—	2.10 ^φ	17.19	16.80	7.04	—	0.94	—	—	51.38	0.43*	—	—	0.10** ^φ	0.52 ^φ	—	—	—	—	101.41	
40	3.69 ^φ	—	—	1.67 ^φ	25.84	12.71	3.50	—	0.99	—	—	52.41	—	—	—	0.05** ^φ	1.01 ^φ	—	—	—	—	101.87	
64	5.91 ^φ	0.48** ^φ	—	2.69 ^φ	18.41	6.47	5.99	—	—	—	—	32.61	0.63*	0.94 ^φ	1.76 ^φ	5.95 ^φ	0.35** ^φ	—	—	—	—	82.19	
66	7.13 ^φ	0.44** ^φ	—	2.99 ^φ	16.60	6.44	5.58	—	—	—	—	31.97	0.70*	1.39 ^φ	2.54 ^φ	8.34 ^φ	1.14	—	—	—	—	85.26	
68	3.00 ^φ	0.22** ^φ	—	1.26 ^φ	23.09	6.97	6.16	—	—	—	—	36.50	—	1.03 ^φ	1.70 ^φ	6.45 ^φ	0.52 ^φ	—	—	—	—	86.90	
75	7.89 ^φ	—	—	1.86 ^φ	25.90	3.49	1.17	—	0.21*	—	—	36.93	0.23*	0.19	0.14** ^φ	0.25 ^φ	—	—	—	—	—	78.26	
76	0.67 ^φ	—	—	0.26 ^φ	15.68	16.62	8.00	—	0.08*	—	—	40.14	1.08	0.84 ^φ	1.56 ^φ	4.76 ^φ	—	—	—	—	—	89.69	
77	0.77 ^φ	—	—	0.09** ^φ	14.02	13.47	6.54	—	—	—	—	32.74	1.03*	1.57 ^φ	3.01 ^φ	10.41 ^φ	—	—	—	—	—	83.65	
86	28.10 ^φ	1.01 ^φ	—	11.16 ^φ	11.25	1.85	0.72	—	0.18*	—	—	17.00	0.29*	—	—	0.30** ^φ	0.42 ^φ	—	—	—	—	72.28	
1	6.34 ^φ	—	—	2.57 ^φ	1.54	17.08	8.53	—	1.06	—	—	19.11	0.51*	—	—	0.34 ^φ	—	—	—	—	—	57.08	
21	11.92 ^φ	—	—	5.31 ^φ	2.95	24.64	12.17	—	2.66	0.52*	—	31.06	0.73*	—	—	0.56 ^φ	—	—	—	—	—	92.52	
78	0.62 ^φ	—	—	0.07** ^φ	12.73	14.77	6.29	—	—	—	—	22.98	1.99	0.77 ^φ	1.45 ^φ	5.29 ^φ	—	—	—	—	—	66.96	
4	10.46 ^φ	—	0.27	1.77 ^φ	9.95	1.95	0.33*	—	—	—	—	19.16	—	—	—	0.11** ^φ	—	—	—	—	—	66.35	
26	4.73 ^φ	—	—	2.47 ^φ	0.83	0.31*	—	55.51	0.93	—	—	30.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94.97	
31	8.89 ^φ	—	—	3.60 ^φ	1.54 ^φ	0.59 ^φ	0.12** ^φ	48.33	0.84	—	0.09*	26.69	—	—	—	0.14** ^φ	—	—	—	—	—	90.83	
32	4.25 ^φ	—	—	2.21 ^φ	2.85 ^φ	1.21 ^φ	0.36 ^φ	55.05	0.75	—	—	33.63	—	—	—	0.18** ^φ	—	—	—	—	—	100.49	
35	6.28 ^φ	—	—	2.96 ^φ	0.61	—	—	47.95	1.18	—	—	26.35	—	—	—	0.30 ^φ	—	—	—	—	—	85.70	
36	30.64 ^φ	—	—	14.16 ^φ	0.15*	—	—	10.40	0.61	—	—	4.17	—	—	—	0.18** ^φ	—	—	—	—	—	60.40	
79	6.91 ^φ	0.19** ^φ	—	1.36 ^φ	0.48	0.88	0.39	32.64	0.11*	—	—	6.04	—	0.16 ^φ	0.25 ^φ	0.43 ^φ	—	—	—	—	—	51.13	
12	8.13 ^φ	—	—	2.39 ^φ	—	—	—	—	—	14.3	—	2.80	0.43*	—	—	0.19 ^φ	0.35 ^φ	—	0.39 ^φ	0.21*	0.16*	0.14*	29.49

Примечание. Принадлежность составов к определённым минеральным видам: Fe-сульфиды — 3, 18, 46—50, 67, 84, 85, 93; Fe-Co-Ni-сульфиды — 16, 17, 19, 20, 28, 38—40, 64, 66, 68, 75—77, 86; «зигениты» — 1, 21, 78; «идаит» — 4; сульфиды цинка — 26, 31, 32, 35, 36, 79; сульфид свинца — 12. * — значения, выходящие за двухсигмовый интервал, φ — значение связано с присутствием посторонних (фоновых) минеральных фаз, — — значение ниже пороговой чувствительности или некорректное.

Нормированные скорректированные составы сульфидов ибского фосфорита

№	Химический компонентный состав, мас %													Сумма
	Mn	Fe	Ni	Co	Zn	Cu	Pb	Cd	S	As	Bi	Sb	Se	
3	—	41.88	1.66	0.88*	—	4.65	—	—	49.72	1.21*	—	—	—	100.00
18	—	41.60	1.62	0.57	—	1.03	—	—	55.18	—	—	—	—	100.00
46	—	45.64	—	—	—	—	—	—	54.36	—	—	—	—	100.00
47	—	45.13	—	—	—	0.18*	—	—	53.71	0.98*	—	—	—	100.00
48	—	47.29	—	—	—	—	—	—	52.26	0.46*	—	—	—	100.00
49	—	47.01	0.77	—	—	—	—	—	52.22	—	—	—	—	100.00
50	1.51	46.38	—	—	—	—	—	—	52.11	—	—	—	—	100.00
67	—	42.28	2.83	1.48	—	—	—	—	53.41	—	—	—	—	100.00
84	—	41.91	0.80	0.17*	—	—	—	—	57.12	—	—	—	—	100.00
85	—	43.50	0.56	0.07*	—	0.18*	—	—	55.69	—	—	—	—	100.00
93	—	45.29	—	—	—	—	—	—	54.35	0.36*	—	—	—	100.00
16	—	19.09	16.58	8.10	0.72	1.12	—	—	53.95	0.44*	—	—	—	100.00
17	—	23.86	14.60	5.17	—	1.34	—	—	55.02	—	—	—	—	100.00
19	—	20.10	16.86	7.49	—	0.95	—	—	54.60	—	—	—	—	100.00
20	—	13.63	20.32	9.12	—	2.12	—	—	54.80	—	—	—	—	100.00
28	—	19.76	18.21	7.49	0.30	0.49*	—	—	53.75	—	—	—	—	100.00
38	—	33.71	7.41	2.84	—	0.89	—	—	54.63	0.51*	—	—	—	100.00
39	—	18.33	17.91	7.51	—	1.00	—	—	54.79	0.46*	—	—	—	100.00
40	—	27.07	13.32	3.67	—	1.04	—	—	54.91	—	—	—	—	100.00
64	—	25.26	10.58	9.80	—	—	—	—	53.33	1.03*	—	—	—	100.00
66	—	21.74	11.28	9.77	—	—	—	—	55.98	1.23*	—	—	—	100.00
68	—	29.01	9.97	8.81	—	—	—	—	52.21	—	—	—	—	100.00
75	—	38.13	5.14	1.72	—	0.31*	—	—	54.36	0.34*	—	—	—	100.00
76	—	16.74	20.99	10.10	—	0.10*	—	—	50.70	1.36	—	—	—	100.00
77	—	14.14	21.50	10.44	—	—	—	—	52.27	1.64*	—	—	—	100.00
86	—	35.95	5.91	2.30	—	0.58*	—	—	54.33	0.93*	—	—	—	100.00
1	—	3.22	35.71	17.83	—	2.22	—	—	39.95	1.07	—	—	—	100.00
21	—	3.95	32.97	16.29	—	3.56	0.70*	—	41.56	0.98*	—	—	—	100.00
78	—	18.05	26.30	11.20	—	—	—	—	40.91	3.54	—	—	—	100.00
4	0.50	18.42	3.61	0.61*	—	41.38	—	—	35.47	—	—	—	—	100.00
26	—	0.95	0.35	—	63.24	1.06	—	—	34.40	—	—	—	—	100.00
31	—	—	—	—	63.63	1.11	—	0.12*	35.14	—	—	—	—	100.00
32	—	—	—	—	61.56	0.84	—	—	37.60	—	—	—	—	100.00
35	—	0.80	—	—	62.96	1.55	—	0.09*	34.60	—	—	—	—	100.00
36	—	—	—	—	68.11	3.99	—	0.59*	27.31	—	—	—	—	100.00
79	—	1.15	2.10	0.93	78.03	0.26*	—	3.08*	14.44	—	—	—	—	100.00
12	—	—	—	—	—	—	79.27	—	15.52	2.38*	1.16*	0.89*	0.78*	100.00

Примечание: Fe-дисульфиды — 3, 18, 46—50, 67, 84, 85, 93; Fe-Co-Ni-дисульфиды — 16, 17, 19, 20, 28, 38—40, 64, 66, 68, 75—77, 86; «зигениты» — 1, 21, 78; «идаит» — 4; сульфиды цинка — 26, 31, 32, 35, 36, 79; сульфид свинца — 12. * — значения, изначально выходящие за двухсигмовый интервал, **жирным** выделены содержания железа в составах 49, 67, 64, 66, 68, 76—78, скорректированных по причине завышения за счёт «фонового» глауконита (его присутствие видно по калию). Коррекция производилась с учетом среднего содержания железа в железистом глауконите по кремнию и алюминию с учётом эмпирического соотношения (Si+Al)/Fe ~ 2.6.

ресекает противоположную сторону треугольника в интервале содержаний Ni 72–74 мас. % (Ni/Co ~ 2.6–2.8). Совершенно ясно, что такой тренд должен быть характерен не для трёхкомпонентной системы типа пирит-ваэсит-каттиерит, а какой-то иной — двухкомпонентной. В этой другой системе один компонент (минеральная фаза) больше концентрирует железо, а другой — никель и кобальт. В этой связи наше нестрогое подразделение сульфидов семейства железа на железистые и кобальт- и никельсодержащие, возможно, имеет определенное значение. В одном случае мы получили фактическое выражение прогнозируемой двухкомпонентности в серии растровых изображений отдельной сульфидной «апоррадиолариевой» биоморфозы (она изображена на рис. 1, а). В этой серии на растрах, отвечающих распределениям отдельных химических элементов, были отчет-

ливо видны обособления сульфидов с двумя различными составами — с повышенной железистостью и повышенным содержанием кобальта и никеля.

Весьма полезные данные удалось получить по сульфидам при использовании спектроскопии комбинационного рассеивания. Было установлено, что сульфиды семейства железа представлены двумя структурными типами — пиритом и марказитом (рис. 3). Под оптическим микроскопом пирит выделялся более интенсивным отражением и белёсо-оранжевато-жёлтым цветовым оттенком. В сравнении с пиритом марказит выглядел менее ярким — белёсо-серым, с характерным слабым зеленовато-синеватым оттенком. В аншлифах наблюдались выделения сульфидов представленные или только пиритом, или только марказитом, а также двумя структурными типами одновременно (независимо от раз-

Таблица 3

Расчетные формульные характеристики сульфидов ибского фосфорита (скорректированные данные)

№	Кристаллохимическая формула
3	(Fe _{0.87} ,Cu _{0.08} ,Ni _{0.03} ,Co _{0.02})(S _{1.79} ,As _{0.02}) _{1.81}
18	(Fe _{0.94} ,Ni _{0.03} ,Cu _{0.02} ,Co _{0.01})S _{2.15}
46	FeS _{2.07}
47	(Fe _{0.99} ,Cu _{0.01})(S _{2.07} ,As _{0.02}) _{2.09}
48	Fe(S _{1.92} ,As _{0.01}) _{1.93}
49	(Fe _{0.99} ,Ni _{0.01})S _{1.77}
50	(Fe _{0.97} ,Mn _{0.03})S _{1.89}
67	(Fe _{0.92} ,Ni _{0.05} ,Co _{0.03})S _{1.74}
84	(Fe _{0.97} ,Ni _{0.02} ,Co _{0.01})S _{2.32}
85	(Fe _{0.97} ,Ni _{0.01} ,Co _{0.01} ,Cu _{0.01})S _{2.19}
93	Fe(S _{2.09} ,As _{0.01}) _{2.10}
16	(Fe _{0.44} ,Ni _{0.36} ,Co _{0.17} ,Cu _{0.02} ,Zn _{0.01})(S _{2.13} ,As _{0.01}) _{2.14}
17	(Fe _{0.54} ,Ni _{0.32} ,Co _{0.11} ,Cu _{0.03})S _{2.19}
19	(Fe _{0.46} ,Ni _{0.36} ,Co _{0.16} ,Cu _{0.02})S _{2.16}
20	(Ni _{0.45} ,Fe _{0.31} ,Co _{0.20} ,Cu _{0.04})S _{2.19}
28	(Fe _{0.44} ,Ni _{0.38} ,Co _{0.16} ,Cu _{0.01} ,Zn _{0.01})S _{2.09}
38	(Fe _{0.76} ,Ni _{0.16} ,Co _{0.06} ,Cu _{0.02})(S _{2.15} ,As _{0.01}) _{2.16}
39	(Fe _{0.43} ,Ni _{0.39} ,Co _{0.16} ,Cu _{0.02})(S _{2.20} ,As _{0.01}) _{2.21}
40	(Fe _{0.61} ,Ni _{0.29} ,Co _{0.08} ,Cu _{0.02})S _{2.17}
64	(Fe _{0.61} ,Ni _{0.20} ,Co _{0.19})(S _{1.88} ,As _{0.02}) _{1.90}
66	(Fe _{0.59} ,Ni _{0.22} ,Co _{0.19})(S _{1.99} ,As _{0.02}) _{2.01}
68	(Fe _{0.65} ,Ni _{0.19} ,Co _{0.16})S _{1.79}
75	(Fe _{0.84} ,Ni _{0.11} ,Co _{0.04} ,Cu _{0.01})(S _{2.11} ,As _{0.01}) _{2.12}
76	(Fe _{0.40} ,Ni _{0.40} ,Co _{0.19} ,Cu _{0.01})(S _{1.79} ,As _{0.02}) _{1.81}
77	(Fe _{0.42} ,Ni _{0.39} ,Co _{0.19})(S _{1.73} ,As _{0.02}) _{1.75}
86	(Fe _{0.81} ,Ni _{0.13} ,Co _{0.05} ,Cu _{0.01})(S _{2.14} ,As _{0.02}) _{2.16}
1	(Ni _{1.83} ,Co _{0.90} ,Fe _{0.17} ,Cu _{0.10}) ₃ (S _{3.72} ,As _{0.04}) _{3.76}
21	(Ni _{1.74} ,Co _{0.86} ,Fe _{0.22} ,Cu _{0.17} ,Pb _{0.01}) ₃ (S _{4.02} ,As _{0.04}) _{4.06}
78	(Ni _{1.29} ,Co _{0.55} ,Fe _{1.17}) ₃ (S _{3.67} ,As _{0.14}) _{3.81}
4	(Cu _{1.84} ,Fe _{0.93} ,Ni _{0.17} ,Co _{0.03} ,Mn _{0.03}) ₃ S _{3.12}
26	(Zn _{0.95} ,Fe _{0.02} ,Cu _{0.02} ,Ni _{0.01})S _{1.07}
31	(Zn _{0.93} ,Fe _{0.03} ,Cu _{0.02} ,Ni _{0.01} ,Co _{0.01})S _{1.05}
32	(Zn _{0.90} ,Fe _{0.05} ,Ni _{0.02} ,Cu _{0.01} ,Co _{0.01})S _{1.13}
35	(Zn _{0.97} ,Cu _{0.02} ,Fe _{0.01})S _{1.08}
36	(Zn _{0.92} ,Cu _{0.06} ,Fe _{0.02})S _{0.76}
79	(Zn _{0.93} ,Ni _{0.03} ,Fe _{0.02} ,Cu _{0.01} ,Co _{0.01})S _{0.35}
12	Pb(S _{1.27} ,As _{0.08}) _{1.35}

Примечание. Минеральные виды: Fe-дисульфиды — 3, 18, 46—50, 67, 84, 85, 93; Fe-Co-Ni-дисульфиды — 16, 17, 19, 20, 28, 38—40, 64, 66, 68, 75—77, 86; «зигениты» — 1, 21, 78; «идаит» — 4; сульфиды цинка — 26, 31, 32, 35, 36, 79; сульфид свинца — 12. Составы 79 и 12 — нестехиометричные (возможно из-за плохих условий анализа).

меров). В последнем случае иногда наблюдались взаимоотношения пирита и марказита, напоминающие структуры распада. К сожалению, выяснить вещественную специализацию пирита и марказита мы пока не смогли. Микронзондовые анализы и регистрация спектров комбинационного рассеяния осуществлялись независимо в разное время и на разных препаратах.

Тиошпинели. Среди сульфидов семейства железа удалось найти крайне немногочисленную группу миниатюрных фаз (рис. 1, д, е) со стехиометрией, отличающейся от основной массы составов (табл. 1—3). В трех точках наблюдений зафиксированы составы, отвечающие соединению типа Me₃S₄ или MeMe₂S₄ (три атома металлов на четыре атома серы, т. е. так же как у тиошпинелей группы линнеита [7, 8]). Для определенности назовём его зигенитом — (Co, Ni)₃S₄.

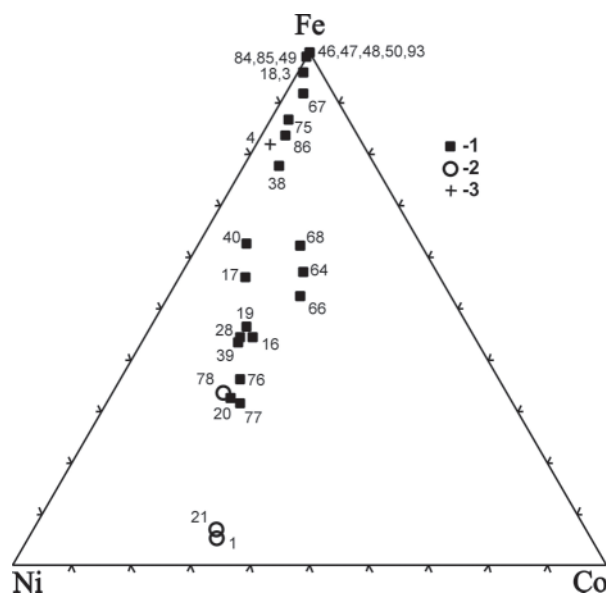


Рис. 2. Линейный тренд фигуративных точек составов сульфидов железа, кобальта и никеля из ибского фосфорита на трехкомпонентной Fe-Co-Ni-диаграмме.

Минеральные фазы: 1 — дисульфиды (пириты, марказиты); 2, 3 — тиошпинели зигенитового (2) и идаитового (3) составов. Номера точек соответствуют номерам составов из табл. 1, 2

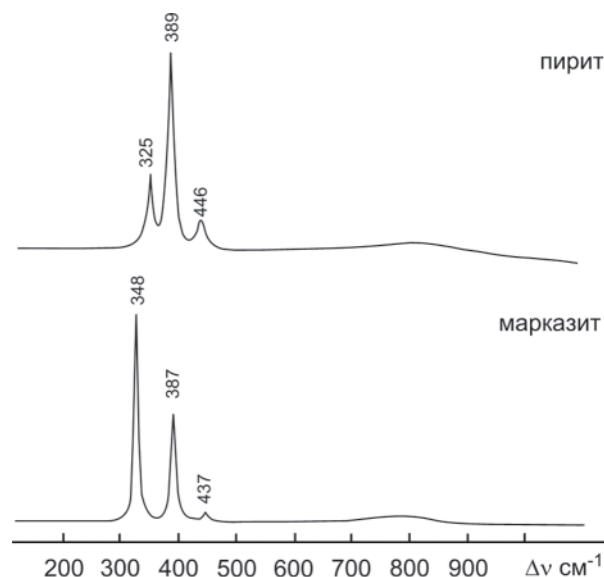


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния пирита и марказита из ибского фосфорита

В составе зигенитовой фазы есть железо (до ~ 18 мас. %). Содержания кобальта и никеля — высокие (до ~ 18 и до ~ 36 мас. %, соответственно). Максимальная общая доля кобальта и никеля составляет около 0.91 ат. е. от суммы всех металлов. В двух точках из трех, расположенных в разных участках фосфорита, составы оказались весьма близкими. В зигенитах в небольшом количестве концентрируется мышьяк (~ 1—4 мас. %). В одном случае зафиксированы следы свинца (десятые мас. %).

В единственном примере в фосфорите обнаружен сульфид с высоким содержанием меди. Состав этого выделения близок к стехиометрии соединения типа Me₃S₄. Для определенности назовём его идаит —

Cu_3S_4 . В составе этой идаитовой фазы есть железо (~ 18 мас. %), никель (~ 4 мас. %) и следы кобальта (десятые мас. %). Доля меди от общей суммы металлов в идаите составляет около 0.65 ат. е. В числе примесей этого медьсодержащего сульфида зафиксирован марганец (десятые мас. %).

Размеры выделений зигенита и идаита — крошечные (от долей до нескольких микрон). Их редкость и небольшой размер — причины того, что не удалось подтвердить их структурную принадлежность при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. Это оказалось технически сложным. Отметим, к примеру, что спектры комбинационного рассеяния сульфидов семейства железа были, как минимум, на два порядка слабее, чем спектр фонового фосфорита.

Сульфиды цинка. На стенках нескольких пустот в фосфорите были обнаружены фазы, имеющие сходство с составом ZnS (сфалерит?, вюртцит?). По размеру выделяется две группы (генерации?) таких сульфидов цинка (табл. 1–3). Одна группа имеет характерный размер 1–3 мкм. Причём, в одних случаях сульфиды цинка этой группы, очевидно, являются самостоятельными индивидами и имеют характерный тетраэдрический габитус. В других примерах, выделения могли быть округлыми и представляли собой нечто скорее похожее на агломерат из сросшихся псевдоглобулярных частиц, чем на идиоморфный кристаллический индивид. «Глобулы» имеют размеры 0.5–0.6 мкм. При детальном осмотре видно, что у «глобул» всё-таки есть грани, рёбра и гранные углы. В некоторых примерах удавалось наблюдать мелкие сульфиды цинка второй генерации в виде «присыпок» или «узоров на шляпе мухомора». Характерные размеры этих спороподобных выделений — 0.2–0.3 мкм. Частицы — высокоизометричные и кажутся округлыми, но у них всё же различимы грани, рёбра и гранные углы.

Стехиометрия этих цинксодержащих сульфидов, похоже, не отличается постоянством. Данные цинковые фазы содержат небольшое количество меди (как правило, первые мас. %). Отмечаются следы кадмия. В одном случае содержание кадмия достигает первых мас. %. Такие же уровни содержаний (от долей — до первых мас. %) у триады элементов — железа, никеля и кобальта. Хотя в последнем случае, возможно, эти элементы связаны с присутствием в минерализованных пустотах соответствующих железосодержащих сульфидов.

Сульфид свинца. Наконец в одном случае было обнаружено бесформенное выделение сульфида состава PbS (галенит?). Размер этой свинецсодержащей фазы составлял около 0.5 мкм. В составе сульфида есть примесь мышьяка (~ 2 мас. %), а также висмута, сурьмы и селена (все ~ 1 мас. %). Значения перечисленных малых примесных элементов выходят за двухсигмовый доверительный интервал.

Обсуждение и выводы. Также как арагонит в паре полиморфов арагонит-кальцит, характерной для

осадочных отложений, марказит является неустойчивой (метастабильной) фазой в паре полиморфов пирит-марказит. Иными словами, арагонит и марказит являются первичными структурными полиморфами осадочных отложений, которые со временем преобразуются, соответственно, в кальцит и в пирит. В ибском фосфорите одновременно присутствуют оба структурных типа дисульфида железа. Полагая, что марказит кристаллизовался близко по времени ко времени образования фосфорита, присутствие этого минерала можно рассматривать в качестве веского аргумента в пользу того, что процесс окристаллизования («окончательного окаменения») фосфорита ибского проявления ещё не завершился. Это является характерной особенностью практически всех мезокайнозойских фосфоритов Восточно-Европейской платформы [3].

В этой связи интересны данные, полученные авторами работы [5], где посредством калориметрических измерений было показано, что трансформация марказита в пирит происходит при температуре около 700 К. Для геологического объекта это означает, что если дисульфид железа в нём представлен пиритом, а марказита нет, то этот объект, скорее всего, является по происхождению высокотемпературным гидротермальным, или подвергался высокоградному региональному метаморфизму или какому-то иному термическому воздействию. Совершенно очевидно, что обсуждаемый фосфорит из юрских отложений с Иб к этим примерам не относится. В работе [6] приводятся оценки временных величин полураспада марказита, преобразующегося в пирит, в зависимости от температуры нагрева. Для температуры свыше 473 К (200 °С) это время составляет $3 \cdot 10^6$ лет, а для 423 К (150 °С) — $1.3 \cdot 10^9$ лет. При расчете были использованы экспериментальные зависимости, полученные при пошаговом нагреве марказита в температурном диапазоне 698–735 К (при более низких значениях температур процесс трансформации марказита идёт слишком медленно). Фазовый контроль соотношения марказита и пирита проводился при помощи инфракрасной спектроскопии. Исходя из результатов этой работы можно предположить, что ибский фосфорит, чей относительный возраст (предположительно, позднеюрский — волжский) можно нестрого оценить значением в 150 млн лет, мог подвергаться термическому воздействию где-то в интервале температур 150–200 °С. Однако в этой же самой упомянутой работе [6] высказываются сильные сомнения в безупречности экстраполяции значений времени полураспада марказита в области температур более низких, чем в эксперименте. К тому же авторами этой работы не исключаются иные механизмы трансформации марказита в пирит в течение геологически длительного времени. Несмотря на такую неопределённость, поиск новых фактических доказательств и путей решения в вопросе трансформации дисульфидов железа в фосфорите представляются перспективными.

Установленная в настоящей работе вариация составов сульфидов семейства железа (Fe-сульфиды, и Co-Ni-Fe-сульфиды) со стехиометрией (MeS_2) ожидаемо должна быть привязана к соответствующим структурным типам — марказиту и пириту, обнаруженных при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния в фосфорите. Как распределены в этих полиморфах элементы триады Co-Ni-Fe, а также Cu, ещё только предстоит установить. Тем не менее, основываясь на уже имеющихся данных, можно полагать, что вариация элементов триады Co-Ni-Fe, Cu, а также спектр соответствующих минеральных видов и их распределений, являются итогом преобразования («старения», «вызревания») раннего аутигенного марказит(сульфид)-кремнезём-силикат-фосфатного минерального парагенезиса, произошедшего, в свою очередь, от некоей изначальной (протоминеральной) металлоносной сера-кремний-глинозём-фосфорсодержащей аморфной вещественной субстанции (гелеобразного стяжения) юрского осадка.

Полученные нами данные, указывающие на наличие в генетически связанном с юрскими пелитами ибском фосфорите кобальт-никель-железосодержащих сульфидов, могут оказаться полезными в связи с вопросами глубинной флюидной активности, обозначенными в работе Я. Э. Юдовича [4]. Так, по данным этой работы, несколько лет назад северо-западнее Тимана в бассейне р. Мезени были обнаружены «странные» грибообразные (трубообразные) неизвестного происхождения тела («трубки Митякова»), которые в числе прочего содержали юрский (средний и поздние отделы) глинистый материал, а также характеризовались аномальным концентрированием никеля (~ 100–150 г/т). В устных сообщениях С. Н. Митякова и в работе Я. Э. Юдовича был замечен «кимберлитовый подтекст». По этой причине понятен интерес этих исследователей к аномалиям никеля как элемента, концентрирующегося в породах мантии и ультраосновных мантийных дериватах. По содержанию сульфидов в ибском фосфорите (первые об. %) и содержанию никеля в содержащихся в нём сульфидах (единицы — десятки мас. %) можно подсчитать общее содержание никеля в фосфорите. Его можно нестрого оценить диапазоном концентрирования 0.n–0.0n мас. %. Это сопоставимо и ниже на порядок, чем кларк никеля для ультраосновных пород [1], и сопоставимо и даже выше на порядок, чем значения, приводимые Я. Э. Юдовичем для никелевых аномалий Мезенской площади. В сравнении с никелем еще большим (надкларковым) концентрированием в ибском фосфорите характеризуется кобальт. Присутствие никельсодержащих сульфидов, скорее всего, не является чем-то особенным для позднюрских отложений на северо-востоке Восточно-Европейской платформы. К примеру, совсем недавно и территориально очень близко в горячих сланцах того же возраста в Тимано-Североуральском регионе были обнаружены [2]

никелистые сульфиды типа «ваэсита» (кавычки наши — авт.).

Определенный интерес вызывает факт обнаружения в ибском фосфорите микроскопических микронных железосодержащих сульфидов со стехиометрией тиошпинелей (Me_3S_4), в которых преобладает медь, или кобальт и никель, а также субмикронных самородных железосодержащих минеральных фаз, в которых перечисленные элементы также являются преобладающими (данные о последних не вошли в настоящее сообщение). В этом же «смысловом» ряду, возможно, находятся околомикронные выделения сульфидов цинка и свинца. По всей видимости, все эти специфичные микроскопические минеральные выделения вовсе не представляют собой какие-то обособленные экзотические микроминералы, а тоже являются продуктами распада раннего аутигенного марказит(сульфид)-кремнезём-силикат-фосфатного минерального парагенезиса. Другими словами, для фосфорита обсуждаемые микроминералы являются минералогическими метками его постседиментационной трансформации — последнего термодинамического минерально-фазового равновесного состояния. Аналогично распадаются твердые минеральные растворы, при смене высокотемпературных условий на низкотемпературные. В случае с фосфоритом мы, по-видимому, имеем дело с последовательным полистадийным низкотемпературным распадом изначальной тонкодисперсной (в основной массе) коллоидной системы.

Судя по составу обсуждаемых микроминералов, они, возможно, являются ещё и указанием на то, что в процессе этого постседиментационного «старения» фосфорита из него может улетучиваться не только вода и углекислота, но также и частично сера. Можно предположить, что убыль серы компенсируется появлением сульфидных фаз с меньшим, чем у соединений типа MeS_2 количеством серы (например, Me_3S_4) и выделениями самородных металлов, в которых серы нет вовсе. Такая интерпретация в отношении последних, на наш взгляд, существенным образом отличается от представлений, в которых происхождение аутигенных самородных субмикронных минералов (микроминералов), увязывается только с восстановительным характером среды, восстанавливающим действием глубинных рудоносных флюидов и т. п.

Наконец, отмечая важное минералого-индикаторное значение изученных микровыделений пиритов, марказитов и тиошпинелей для выяснения генезиса ибского фосфорита, следует отметить также, что эти сульфиды являются микроминеральными формами высокотоксичных металлов, прежде всего никеля и кобальта.

Исследования проводились при поддержке Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Металлогения и минералогические критерии прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых Тимано-Североуральского региона», гранта НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г. Справочник по геохимии. М.: Недра. 1990. 480 с.
2. Горючие сланцы Тимано-Североуральского региона: новые результаты исследований, новые перспективы освоения / И. Н. Бурцев, В. А. Салдин, Л. А. Анищенко, С. С. Клименко, В. В. Удоратин, О. С. Процько, И. В. Попов, Д. О. Машин, Д. Н. Шеболкин, Н. С. Суворова, А. Ю. Утова // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО, 2010. № 2. С. 2–3. http://www.geo.komisc.ru/public/vestnik/2010/182/pdf/182_2-7.pdf
3. Карпова М. И. Состав и генезис мезозойских фосфоритов востока Русской платформы. М.: Наука, 1982. 127 с.
4. Юдович Я. Э. Флюидное минералообразование — альтернатива литогенезу? Обзор // Уральский геологический журнал, 2009. № 4 (70). С. 31–80.
5. Grunvold F., E. F. Westrum JR. Heat capacities of iron disulfides Thermodynamics of marcasite from 5 to 700 K, pyrite from 300 to 780 K, and the transformation of marcasite to pyrite // The Journal of Chemical Thermodynamics, 1976. Vol. 8. Is. 11. Pp. 1039–1048. <http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/2027.42/21922/1/0000329.pdf>
6. Lennie A. R., Vaughan D. J. Kinetics of the marcasite-pyrite transformation: An infrared spectroscopic study // American Mineralogist, 1992. Vol. 77. Pp. 1166–1171. http://www.minsocam.org/ammin/AM77/AM77_1166.pdf
7. Vaughan D. J., Craig J. R. The crystal chemistry of iron-nickel thiospinels // American Mineralogist, 1985. Vol. 70. Pp. 1036–1043. http://ruff.info/uploads/AM70_1036.pdf
8. Wagner T., Cook N.J. Carrolite and related minerals of the linnæite group: solid solutions and nomenclature in the light of new data from the Siegerland district, Germany // Can. Mineral. 1999. V. 37, № 3. P. 545–558.

ФОСФОРИТ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ИБСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СЫСОЛЬСКАЯ МУЛЬДА). МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Ю. В. Глухов¹, Б. А. Макеев¹, В. Н. Филиппов¹, С. И. Исаенко¹, Д. А. Варламов²

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; Glukhov@geo.komisc.ru

² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногоровка; dima@iem.ac.ru

Данная публикация продолжает две другие статьи настоящего сборника, излагающие результаты минералогического изучения фосфорита юрских отложений Ибского проявления. В ней содержатся сведения об аутигенных, аллотигенных и биогенных микроминералах, встречающихся в ибских фосфоритах.

Основные минеральные группы. В работе М. И. Карповой [1] стадийность минералообразования у фосфоритов описывается как последовательный ряд седиментогенез → диагенез → эпигенез → гипергенез. В этой связи минеральные выделения в ибском фосфорите целесообразно подразделить на две группы. Первая группа представлена протогенетическим минеральным веществом, формирование которого связано с допозднеюрской геологической историей Восточно-Европейской платформы, с процессами позднеюрского осадконакопления и биологической жизнедеятельностью в Сысольском бассейне, осуществлявшихся непосредственно до момента образования фосфоритовой конкреции (стадия седиментогенеза по Карповой). К этой группе относятся биогенные костные останки, раковины и их детрит, пелитовый и пеллетовый (копролитовый) материал, различные аллотигенные минералы. Ко второй группе минеральных выделений можно относить всё остальное, непосредственно являющееся результатом фосфоритообразования (стадии диагенеза и эпигенеза,

там же). Это агрегаты апатита, представляющие собой основную массу фосфорита, различные аутигенные микровыделения минералов в фосфоритовом матриксе, в пустотах и трещинах. Ко второй группе относятся также псевдоморфозы минералов по фаунистическим и флористическим остаткам. Имеется также третья группа аутигенных позднейших наложенных минеральных выделений (гипергенез по Карповой), встречающихся на поверхности фосфоритовой конкреции и в открытых трещинах внутри неё в виде тончайших плёнок и корок (нацветов).

Минеральный состав. По данным рентгенодифракционного анализа (дифрактометр XRD-6000, Shimadzu, трубка Cu) в порошке юрского фосфорита из окрестностей с. Иб (Ыб) содержится главным образом фторапатит (с учетом ИК-спектроскопии — карбонатгидроксилфторапатит). В дифрактограммах ибского фосфорита имеются также малоинтенсивные рефлексы кварца (рис. 1). Рентгенофазовым фотометрическим анализом (монокристалльная регистрация) был диагностирован пирит. На дебаграмме сульфидного стяжения отчётливо видны сплошные линии-кольца, указывающие на поликристаллическую его структуру. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (спектрометр LabRam HR800 [Horiba Jobin Yvon], He-Ne лазер, 20 мВт, возбуждение 632.8 нм при 300 К) диагностированы кальцит, кварц, пирит, марказит, анатаз и ильменит (рис. 2).

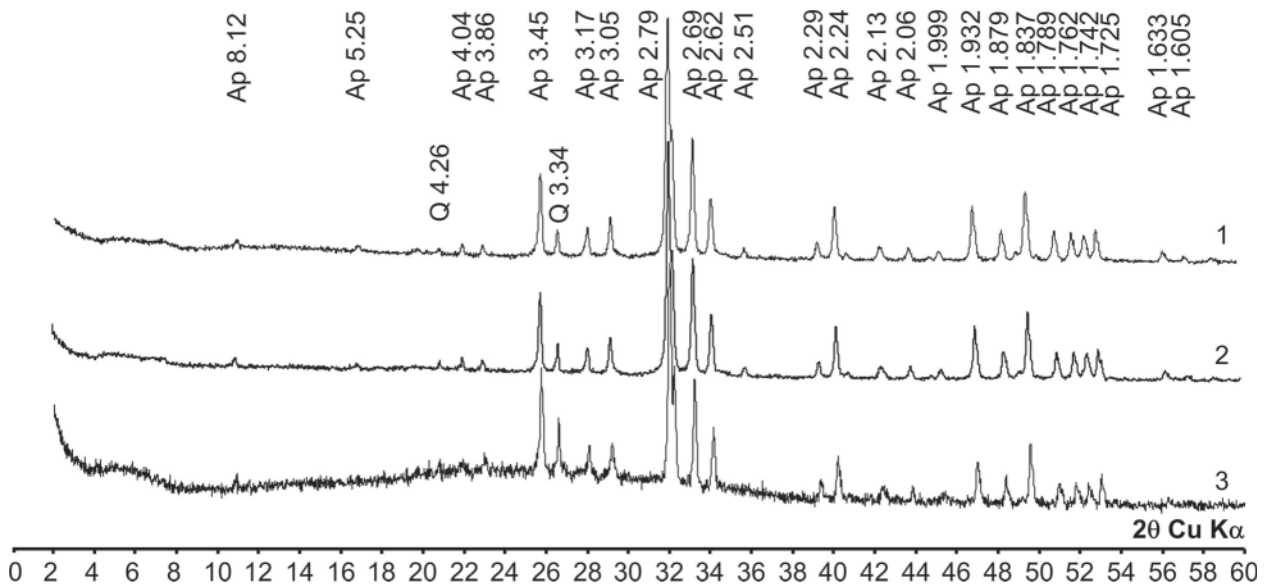


Рис. 1. Дифрактограмма ибского фосфорита.

Цифрами обозначены участки отбора проб: 1 — оболочка, 2 — мантия, 3 — светлые прожилки

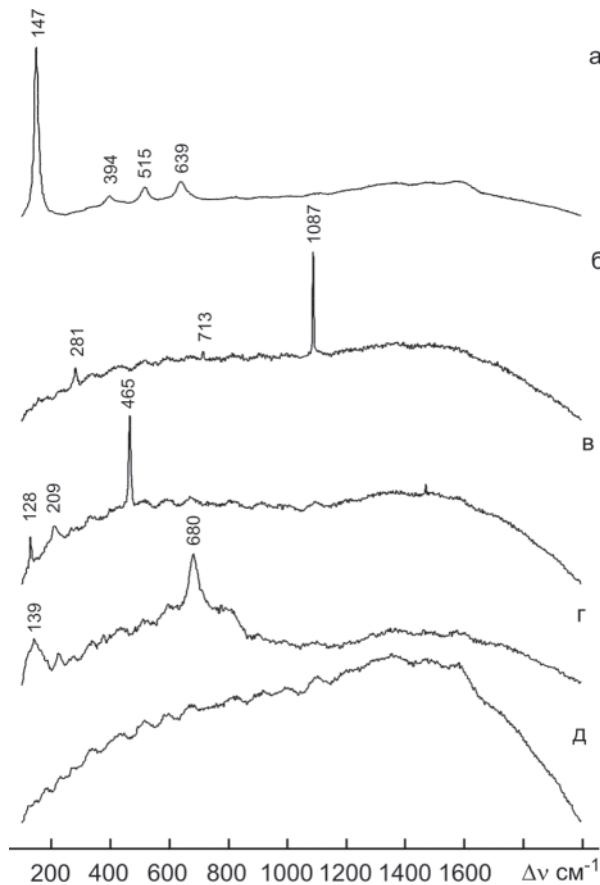


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния минеральных примесей ибского фосфорита: а — анатаз, б — кальцит, в — кварц, г — ильменит; д — апатит (матрикс).

Спектр ильменита, по-видимому, аддитивный, так как, возможно, зерно минерала представляет собой распавшийся твёрдый раствор. Помимо перечисленных минералов, микронзондовым анализом установлены минеральные фазы, отвечающие по составу следующим минеральным видам и группам: глинистые и слюдяные минералы, калиевый полевошпат, иль-

менит, гипс (ангидрит?), барит, монацит, Zn-Cu-содержащие Fe-дисульфиды и Co-Ni-Fe-дисульфиды — пириты и марказиты (по данным спектроскопии комбинационного рассеяния), тиошпинелевые зигенито- и иодаитоподобные фазы, цинк- и свинецсодержащие сульфиды, самородные выделения Cu-Ni-Fe и Fe-Ni. При микронзондовых исследованиях также фиксировались сложнодиагностируемые силикатные минеральные выделения переменного состава и, предположительно, водосодержащие фосфатные и сульфат-карбонат-сульфатные фазы, оксиды и другие фазы со стабильно низкими значениями сумм анализов.

Фосфаты. Апатит. Содержание апатита в ибском фосфорите составляет ~ 80 мас. %. Характерные размеры зёрен апатита (матрикс) — первые микроны. Для аутигенного апатита по данным микронзондового анализа (табл. 1–2) характерно одинаково незначительное количество стронция и железа (обычно от пороговых значений до 0.п мас. %). Микронзондовое тестирование указывает на следовые содержания марганца в апатите (за пределами двухсигмового интервала). В спектрах рентгенолюминесценции фосфорита (рис. 3) присутствует единственная колоколообразная полоса, обусловленная структурной примесью Mn^{2+} . Однако, судя по положению максимума (610–615 нм), данный спектр, по-видимому, принадлежит не апатиту, а карбонату кальция. Мелкие миниатюрные (0.1–0.3 мкм) выделения («присыпка») на кристалликах апатита (рис. 4, а) имеют разные составы, которые могут быть аппроксимированы кристаллохимическими формулами апатита, водных фосфатов железа, а также железосодержащих оксидов и оксигидроксидов.

Типичная особенность угловатых зубоподобных выделений (рис. 4, б) апатитсодержащего костного детрита — низкие суммы анализов из-за присутствия органического углерода. На анализируемой поверхности после микронзондового анализа остаются харак-

Таблица 1

Состав минералов Ибского фосфорита (поверхность скола, данные микрозондового анализа)

№	Химический компонентный состав, мас. %																			Сумма								
	Ca	Str	Mn	P	O	Fe	Ni	Zn	Cu	Ba	S	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Gd	Th	Na		K	Al*	Si*	Mg	Ti	Cl		
5	28.18	0.52*	0.07*	9.86	26.11	0.35	—	—	—	—	0.88 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29 ^φ	—	—	0.33 ^φ	—	66.59	
14	35.18	1.04	0.12*	14.47	35.63	0.49	—	—	—	—	0.79 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07 ^φ	—	—	—	0.12*	89.32	
27	37.26	—	—	16.67	37.09	0.53	—	—	—	—	0.15 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92.67	
29	38.34	0.79	—	16.58	39.12	0.21*	—	—	—	—	1.27 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12 ^φ	—	—	—	—	96.96	
70	36.08	0.67	—	14.37	34.79	0.28	—	—	—	—	0.96 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12 ^φ	—	—	—	—	87.27	
71	35.53	0.55*	—	14.56	35.14	—	—	—	—	—	0.91 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37 ^φ	—	—	—	—	87.83	
87	36.36	0.43*	—	16.48	36.31	0.33	—	—	—	—	0.19 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90.10	
92	36.44	0.62	—	16.32	36.03	0.23	—	—	—	—	0.17 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89.81	
94	31.84	0.86	—	13.39	33.09	0.54	—	—	—	—	0.83 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82.47	
34	24.74	0.44*	—	9.74	26.45	0.53	—	—	—	—	1.04 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.31 ^φ	—	—	—	—	82.47	
72	28.53	0.32*	0.10*	10.61	27.46	0.21*	—	—	—	—	0.66 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.32 ^φ	—	—	—	—	66.52	
73	29.30	0.93	0.10*	11.08	28.29	0.22*	—	—	—	—	0.75 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30 ^φ	—	—	—	—	69.00	
88	33.74 ^φ	0.60	—	14.83	34.23	2.12	—	—	—	—	0.22 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.10 ^φ	—	—	—	—	71.47	
89	34.80 ^φ	0.62	—	14.83	34.19	1.37	—	—	—	—	0.22 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85.95	
90	35.25 ^φ	0.33*	—	14.49	37.04	6.10	—	—	—	—	0.25 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.21 ^φ	—	—	—	—	94.61	
91	14.92 ^φ	0.23*	—	5.17	25.47	18.37	—	—	—	—	0.28 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68.70	
56	0.93	1.09	—	0.48 ^φ	41.88	2.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86.93	
65	0.71	1.31	—	0.53 ^φ	46.24	12.70	0.22 ^φ	—	—	—	0.05 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	103.77	
69	1.37	—	—	0.27 ^φ	44.50	11.25	—	—	—	—	0.34 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97.69	
80	1.42	—	—	0.07*	38.07	11.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96.77	
81	0.99	—	—	0.20*	33.93 ^φ	0.68	—	—	—	—	7.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85.53	
41	15.69 ^φ	0.43*	—	6.23 ^φ	24.35 ^φ	0.09*	—	—	—	—	0.52 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.20	
42	1.94 ^φ	—	—	0.45 ^φ	26.77 ^φ	0.20*	—	—	—	—	1.25 ^φ	28.77 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88.53	
43	2.20 ^φ	—	—	0.92 ^φ	26.77 ^φ	0.20*	—	—	—	—	10.93	72.97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.20	
44	2.01 ^φ	—	—	0.59 ^φ	—	—	—	—	—	—	10.49	76.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85.53	
45	2.07 ^φ	—	—	0.59 ^φ	—	—	—	—	—	—	11.77	64.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.20	
8	31.75	—	—	0.82	0.51 ^φ	14.03	0.69	—	—	—	1.82 ^φ	68.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	119.77	
9	31.25	—	—	0.94	0.17 ^φ	14.60	—	—	—	—	1.82 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	81.34	
74	35.59	0.31*	—	0.20*	0.35 ^φ	15.92	0.20*	—	—	—	2.77	0.78 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110.93	
15	35.66	—	—	0.34	0.15*	15.16	1.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	47.80	
55	36.22	0.34*	—	1.57	0.22	15.20	0.07*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50.63	
57	36.91	—	—	0.26	0.32	16.27	0.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	53.78	
13	7.99 ^φ	1.92	—	11.91	29.67	0.29*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	52.70	
95	10.01 ^φ	2.11	—	12.48	31.79	—	—	—	—	—	0.86 ^φ	2.56 ^φ	8.99	17.80	6.63	1.26*	1.16	0.66*	0.62*	—	—	0.08 ^φ	0.11 ^φ	0.75	—	—	55.52	
7	1.54 ^φ	0.22*	—	0.31 ^φ	26.91	—	—	—	—	—	0.23 ^φ	3.20 ^φ	9.52	18.76	6.66	1.09*	0.64*	0.43*	0.57*	—	—	—	0.36 ^φ	—	—	—	92.68	
24	19.22 ^φ	1.23	—	8.07 ^φ	32.79 ^φ	—	—	—	—	—	52.81	12.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97.60	
25	19.05 ^φ	1.47	—	8.23 ^φ	32.84 ^φ	—	—	—	—	—	25.89	6.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.18	
33	25.15	0.32*	—	0.38 ^φ	43.02 ^φ	—	—	—	—	—	26.29	6.38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.78	
22	9.45 ^φ	—	—	4.61 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90.53	
23	8.57 ^φ	—	—	4.32 ^φ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79.17	
																												83.10

Примечание. Принадлежность составов к определённым минеральным видам: 5, 14, 27, 29, 70, 71, 87, 92, 94 — апатит; 34, 72, 73 — костный (апатитовый) детрит; 88—91 «присыпка» на поверхности микронных кристалликов апатита; 56, 65, 69, 80, 81 — глаукоцит; 41 — скелетные медьсодержащие кристаллы («купоросный цветок»); 42—45 — цинк-медьсодержащая фаза; 8, 9, 74 — карбонат кальция; 15, 55, 57 — карбонатный ракушечный детрит; 13, 95 — монацит; 7, 24, 25 — барит; 33 — гипсолитовая фаза; 22, 23 — самородная Fe-Ni-фаза. * — значения, выходящие за двухсигмовый интервал, φ — обусловленные погрешностями «фонового» минералами.

Таблица 2
Расчетные формульные характеристики минералов
ибского фосфорита (скорректированные данные)

№	Кристаллохимическая формула
5	$(Ca_{4.96}, Sr_{0.04})_5(PO_4)_3F$
14	$(Ca_{4.93}, Sr_{0.07})_5(PO_4)_3F$
27	$Ca_5(PO_4)_3F$
29	$(Ca_{4.95}, Sr_{0.05})_5(PO_4)_3F$
70	$(Ca_{4.96}, Sr_{0.04})_5(PO_4)_3F$
71	$(Ca_{4.96}, Sr_{0.04})_5(PO_4)_3F$
87	$(Ca_{4.97}, Sr_{0.03})_5(PO_4)_3F$
92	$(Ca_{4.96}, Sr_{0.04})_5(PO_4)_3F$
94	$(Ca_{4.94}, Sr_{0.06})_5(PO_4)_3(F_{0.94}, Cl_{0.06})$
34	$(Ca_{4.97}, Fe_{0.03})_5(PO_4)_3(F_{0.92}, Cl_{0.08})$
72	$(Ca_{4.97}, Sr_{0.03})_5(PO_4)_3F$
73	$(Ca_{4.93}, Sr_{0.07})_5(PO_4)_3F$
56	$(K_{0.34}, Ca_{0.11})_{0.45}(Fe_{0.21}, Mg_{0.48}, Al_{0.32})_{1.01}[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$
65	$(K_{0.62}, Ca_{0.70})_{0.69}(Fe_{0.94}, Mg_{0.46}, Al_{1.02})_{2.43}[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$
69	$(K_{0.49}, Ca_{0.15})_{0.63}(Fe_{0.87}, Mg_{0.50})_{1.37}[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$
80	$(K_{0.63}, Ca_{0.16})_{0.79}(Fe_{0.99}, Mg_{0.51})_{1.50}[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$
81	$(K_{0.65}, Ca_{0.12})_{0.77}(Fe_{1.06}, Mg_{0.44})_{1.50}[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$
8	$(Ca_{0.96}, Mn_{0.02}, Fe_{0.02})CO_3$
9	$(Ca_{0.95}, Ba_{0.03}, Mn_{0.02})CO_3$
74	$(Ca_{0.96}, Mg_{0.02}, Fe_{0.01}, Mn_{0.01})CO_3$
15	$(Ca_{0.96}, Fe_{0.02}, Mg_{0.01}, Mn_{0.01})CO_3$
55	$(Ca_{0.96}, Mn_{0.03}, Fe_{0.01})CO_3$
57	$(Ca_{0.94}, Mg_{0.03}, Fe_{0.02}, Mn_{0.01})CO_3$
13	$(Ce_{0.48}, La_{0.25}, Nd_{0.18}, Pr_{0.03}, Sm_{0.03}, Gd_{0.02}, Th_{0.01})PO_4$
95	$(Ce_{0.50}, La_{0.26}, Nd_{0.17}, Pr_{0.03}, Sm_{0.02}, Gd_{0.01}, Th_{0.01})PO_4$
7	$(Ba_{0.99}, Sr_{0.01})SO_4$
24	$(Ba_{0.93}, Sr_{0.07})SO_4$
25	$(Ba_{0.92}, Sr_{0.08})SO_4$
33	$(Ca_{0.99}, Sr_{0.01})SO_4 \cdot 2H_2O$

Примечание. Минеральные виды: 5, 14, 27, 29, 70, 71, 87, 92, 94 — апатит; 34, 72, 73 — костный (апатитовый) детрит; 56, 65, 69, 80, 81 — глауконит; 8, 9, 74, — карбонат кальция; 15, 55, 57 — карбонатный ракушечный детрит; 13, 95 — монацит; 7, 24, 25 — барит; 33 — гипсоподобная фаза.

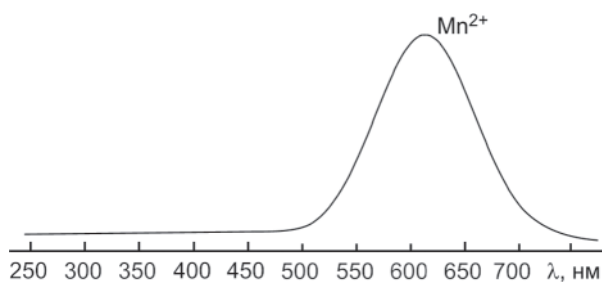


Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции (300 К) пробывосколка ибского фосфорита

терные микрократеры (диаметр — 0.2–0.3 мкм) и гало вокруг них, сигнализирующие об испарении и преобразовании вещества при воздействии на него электронного пучка. Состав биогенного (протогенетического) апатита костных останков практически такой же, как у апатита аутигенного.

Монацит. В одном случае на сколе фосфорита удалось наблюдать угловатое зерно монацита (размер ~ 2×4 мкм), которое отчетливо выделялось на растровом изображении своей повышенной атомной плотностью, в сравнении с фоном апатитового матрикса

(рис. 4, в). Особенностью вещественного состава данного монацита является доминирование церия над остальными лёгкими лантаноидами в отдельности. В целом же соотношение церия к сумме лёгких лантаноидов без церия составляет ~ 1:1 или $\Sigma LREE/Ce \sim 2/1$. Кроме лантаноидов в монаците содержался стронций (~ 2 мас. %) и следы бария и тория (~ 0.п мас. %).

Кварц. Вторым по интенсивности рефлексов в дифрактограммах ибского фосфорита является кварц. Содержание этого минерала находится в диапазоне 5–10 мас. %. Размеры зёрен кварца находятся в диапазоне 0.0п–0.п мм. В прозрачных шлифах удавалось наблюдать скопление мельчайших (околомикронных) выделений опалоподобного кремнезёма. В фосфорите есть как аллотигенный, так и аутигенный кварц. Зёрна аллотигенного кварца, как правило, более крупные (характерный диапазон — 0.2–0.4 мм), молочно-белые, мутные, имеют сглаженные округлые очертания, которые минерал приобрёл при транспортировке. Округлых зёрен кварца нет в светлых минерализованных трещинах синерезиса. Аутигенный кварц представлен угловатыми, мелкими, совершенно прозрачными и визуальными чистыми кристалликами, нередко ассоциирующими с зелёными округлыми выделениями глауконита. Размеры у индивидов аутигенного кварца, как правило, составляют сотые и первые десятые доли миллиметра.

Глауконит. Концентрация аутигенного глауконита находится диапазоне 5–10 мас. %. Для глауконита характерны округлые, сферические и эллипсоидные формы (пеллеты), хотя встречаются и угловатые частицы минерала. Внутри глауконитовых зёрен отмечаются трещины синерезиса. Обычные размеры зёрен глауконита — 0.0п мм. В ибском фосфорите встречены две разновидности глауконита. Первый (часто встречающийся) имеет отчётливо высокое содержание железа (~ 11–14 мас. %), относительно повышенное количество калия (~ 5–6 мас. %) и меньшие концентрации алюминия (~ 6 мас. %) и кремния (~ 26–27 мас. %). В другом глауконите концентрация железа заметно меньше (~ 3 мас. %), меньше вклад калия (~ 3 мас. %), а концентрации алюминия и кремния, напротив, повышенные (~ 9 и ~ 31 мас. %, соответственно). В этом же маложелезистом глауконите зафиксировано присутствие стронция (~ 1 мас. %). Постоянство концентраций характерно для кальция (~ 1 мас. %) и магния (~ 2–3 мас. %).

Карбонаты кальция. На однородном фоне апатитового матрикса хорошо выделяется биогенный (ракушечный) кальцийсодержащий карбонатный угловатый ракушечный детрит (рис. 4, г), а также кар-

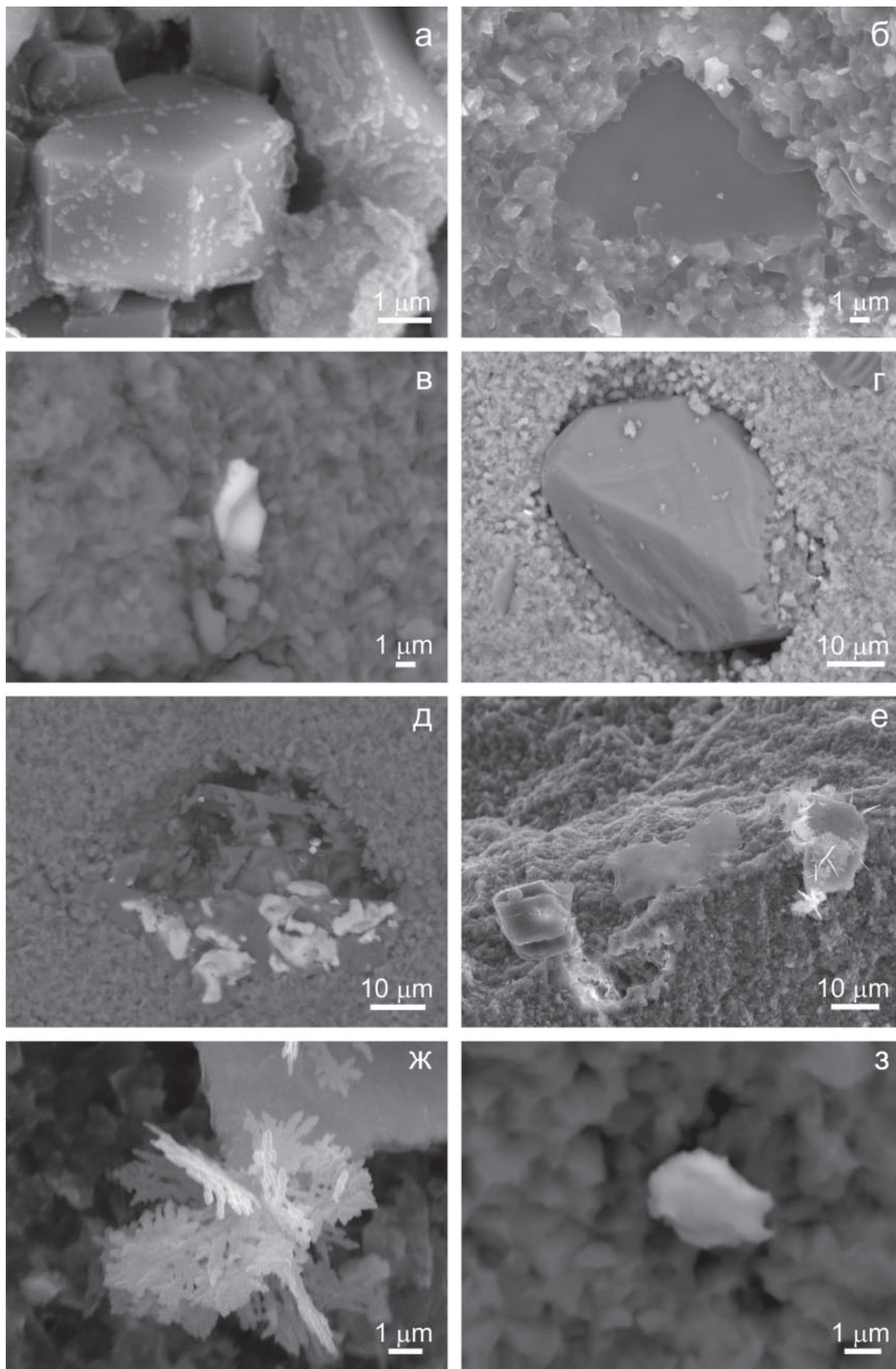


Рис. 4. Микроминеральные включения в ибском фосфорите (СЭМ JSM-6400):

а — «присыпка» железистого фосфата (?) на поверхности кристалликов апатита в микрожеоде; б — зубообразный костный (апатитовый) детрит; в — монацит; г — кальцийсодержащий карбонатный ракушечный детрит; д — сферическая микрополость, выполненная агрегатом кальциевого карбоната (серое) и барита (светлое); е — гипсоподобная фаза (слева), костный детрит (центр), цинк-медьсодержащая фаза (справа), на которой выросли скелетные кристаллы медьсодержащего сульфата; ж — «купоросный цветок»; з — самородная Fe-Ni-фаза. Растровые режимы: а, в—з, — обратно-рассеянные электроны; б — вторичные электроны

бонатные биоморфозы. Сrostки идиоморфных кристаллов аутигенного карбоната кальция (кальцита и/или арагонита) с баритом были обнаружены в одной из округлых микропустот (рис. 4, д). Размер кристалликов карбоната кальция в этом примере ~ до 10 мкм. По содержанию элементов-примесей биогенные и аутигенные образования карбоната кальция схожи. В них обычно обнаруживаются изоморфные примеси марганца, железа и магния (от пороговых значений до 1.0–1.5 мас. %). Причём самые высокие концентрации этих примесей оказались у биогенного карбоната. Во многих случаях в карбонатах фиксировались следовые содержания стронция (во всех этих примерах значения выходили за двухсигмовый интервал). Присутствие бария в одном случае, по-видимому, вызвано присутствием микровыделений барита в зоне анализа.

Сульфаты. Барит. В двух случаях удавалось наблюдать аутигенные выделения барита, выделяющегося на общем фоне повышенной атомной плотностью. В одном примере это был небольшой уплощенно-призматический кристаллический индивид размером около 1 мкм, находящийся в пористом апатитовом агрегате матрикса. В другом случае, уплощенные микрокристаллики барита в сростании с карбонатом кальция были обнаружены в выполненной этими аутигенными минералами округлой полости (рис. 4, д). Размер полости — ~ 40 мкм. Размеры кристалликов барита варьировали от 1 до 12 мкм. В барите есть стронций — от следовых значений до ~ 2–3 мас. %.

Гипс (ангидрит?). Аутигенная гипсоподобная фаза была обнаружена в единственном случае в виде уплощенного таблитчатого выделения (рис. 4, е), размером около 10 мкм. В составе этого сульфата кальция отмечаются следы стронция (десятые мас. % — за пределами двухсигмового интервала).

По соседству с выделением сульфата кальция находился костный обломок и специфичное медьсодержащее выделение (рис. 4, е), размером около 20 мкм. Последнее состояло из уплощённого бесформенного образования неясного состава типа тенорита (CuO) или куприта (Cu₂O), возможно даже малахита CuCO₃·Cu(OH)₂ с содержаниями цинка ~ 10 мас. %. На этом уплощенном минеральном «постаменте» выросли скелетные кристаллы «купоросного цветка» (рис. 4, ж) с прогнозируемым составом близким халькантиту — Cu[SO₄]₂·5H₂O. В этой фазе есть небольшое количество железа (десятые мас. %), а также следы стронция (за пределами двухсигмового интервала).

Самородные выделения. В одном случае на сколе фосфорита удалось обнаружить самородное бесформенное выделение околомикронного размера (рис. 4, з), похожее на техногенный мусор. Частица содержала железо и никель и была неоднородна по составу. Отметим, что железо и никель являются основными элементами аутигенных сульфидов ибского фосфорита. Тщательного целенаправленного осмотра фос-

форита при больших увеличениях мы не проводили, однако рискнём предположить, что таких самородных выделений в нём может оказаться немало.

Обсуждение и выводы. Проведённое исследование показывает, что в условной шкале эволюционных стадий фосфоритообразования ибский фосфорит находится в некотором промежуточном положении между первоначальным состоянием, относящимся ко времени формирования фосфоронасыщенных осадков, когда происходит зарождение фосфатных стяжений, обладающих свойствами аморфного вещества, и последующим состоянием высокой окристаллизованности (кристалличности), которое могут достигать фосфориты при глубокой литификации вмещающих отложений. Это переходное состояние ибского фосфорита самым естественным образом соотносится с отсутствием высокой литифицированности у фосфатсодержащих юрских отложений на северо-востоке Восточно-Европейской платформы.

Яркая черта относительной литогенетической «недозрелости» ибского фосфорита — относительная сохранность «дофосфоритового» аллотигенного и биогенного материала. В нём удаётся обнаружить неустойчивые к диагенетическим преобразованиям глинистые минералы (в кислотонерастворимом осадке), мусковит, калиевые полевые шпаты, карбонатный ракушечный детрит, костные (апатитовые) обломки — всё то, что можно назвать протогенетичной минеральной субстанцией. Вместе с тем, совершенно ясно, что ибский фосфорит испытывал постседиментационную трансформацию. Так, изучение ибского экземпляра фосфорита при помощи оптической и электронной микроскопии продемонстрировало широкое развитие во всех частях фосфоритовой конкреции (ядре, мантии и оболочке) различных аутигенных минералов, главные из которых — апатит (карбонатгидроксилфтороапатит), глауконит, кварц, карбонаты (CaCO₃), сульфиды (пирит и марказит), и второстепенные — сульфаты (барит, гипс или ангидрит). Появление этих аутигенных минералов в фосфорите, очевидно, связано с преобразованием исходного вещества фосфорита и вмещающих его фосфороносных осадков. В пользу этого утверждения свидетельствует то, что перечисленные аутигенные минералы характеризуются составами, во многом унаследованными от минералов протогенетической ассоциации.

Литогенетическая «сырость» ибского фосфорита, наиболее ярко выраженная в структурной водонасыщенности его основного минерала — апатита, очевидно, является причиной появления в фосфорите крошечных (доли микрон) минералов, которые были обнаружены в пустотах. Эти пылевидные кристаллики (поздняя генерация) образовывали «присыпки», выделения типа «сыпь на шляпе мухомора». Они однозначно связаны с каким-то позднейшим событием в минералогической истории фосфорита, однако с каким именно — не ясно. С одной стороны, весьма вероятно, что их появление обусловлено вымыванием конкреций из юрских фосфатоносных от-

ложений. С другой стороны, не исключено, что эти пылевидные минеральные фазы имеют искусственное происхождение — возникли на фосфоритовом препарате при воздействии электронного зонда и вакуумировании.

Хорошо различимые в пустотах, эти микроминеральные фазы, по-видимому, имеются и в других частях фосфорита в межзерновых промежутках, однако при этом, похоже, они практически не заметны. Это принималось в расчет при обработке данных микрозондового анализа, когда в спектрах характеристического рентгеновского излучения минеральной фазы неожиданно появлялись линии кристаллохимически «чуждых» элементов (например, кальций или сера в кварце, или никель в апатите и т. п.). В этом

случае мы уверенно руководствовались гипотезой «аддитивности» спектров рентгеновской флюоресценции, полагая, что при микрозондовом анализе в анализируемой области имеются посторонние фазы.

Исследования проводились при поддержке Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Металлогения и минералогические критерии прогнозирования, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых Тимано-Североуральского региона», гранта НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Карпова М. И. Состав и генезис мезозойских фосфоритов востока Русской платформы. М.: Наука, 1982. 127 с.

СИЛИКАТО-ФЕРРОТИТАНАТНАЯ КЕРАМИКА — ПРОДУКТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНИТ-ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА

В. Э. Грасс, Н. А. Секушин, Б. А. Голдин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
grass-ve@chemi.komisc.ru

Промышленное применение технологий высокотемпературной обработки ильменит-лейкоксеновых концентратов в настоящее время ограничивается получением титановых шлаков, которые, в свою очередь используются в производстве губчатого титана и пигментного диоксида титана. Очевидно, что технологический потенциал методов термохимической конверсии титанового сырья далеко не исчерпан, что естественным образом определяет актуальность научно-инновационных изысканий в данной области. К такому, в частности, относится предпринятое нами изучение возможностей использования ильменит-лейкоксенового концентрата в качестве исходного сырья для получения функциональных ферротитанатных материалов, которые, обладая свойствами магнитных полупроводников, всё чаще привлекают внимание исследователей как основа материалов для электротехники. В настоящее время известны различные способы синтеза подобных соединений [1–4], в том числе с использованием минерального сырья. Последние, при наличии гибкого производственного регламента, позволяющего адаптировать технологические процессы к конкретным сырьевым материалам с учётом их индивидуальных особенностей, имеют очевидные технико-экономические преимущества. Основные проблемы в этом случае связаны с решением вопросов воспроизводимости и устойчивости эксплуатационных характеристик конечной продукции.

В качестве исходного материала нами использовался ильменит-лейкоксеновый концентрат, получен-

ный в результате электромагнитного извлечения рудной составляющей из россыпей Пижемского титанового месторождения (Республика Коми). Процедура сепарации проводилась вручную с помощью минералогического магнита МРМ-1 (ТУ 41-04.956-82). Результаты рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализов ильменит-лейкоксенового концентрата выявили присутствие рутила (32 мол. %), анатаза (3 мол. %), кварца (30 мол. %) и ильменита (35 мол. %). Предварительно измельчённый и гомогенизированный ильменит-лейкоксеновый концентрат смешивался с модифицирующими добавками: MgO в количестве 6 мас. % и $Mg_3(BO_3)_2$ — 0.5 мас. %. Компактированные методом холодного прессования брикеты модифицированного ильменит-лейкоксенового концентрата (МИЛК) подвергались термической обработке в вакуумной электропечи СШВЭ-1·2,5/25-И2 при непрерывном режиме нагрева до 1200 °С со скоростью 300 град/час и продолжительностью выдержки при максимальной температуре — 1 час.

В результате проведённого исследования было установлено, что тепловая обработка МИЛК сопровождается рядом химических и фазовых превращений. Одним из основных процессов является высокотемпературное взаимодействие ильменита ($FeTiO_3$) и рутила (TiO_2), которое, при эквимолярном соотношении реагентов, приводит к формированию ферропсевдобрукита ($FeTi_2O_5$): $FeTiO_3 + TiO_2 \leftrightarrow FeTi_2O_5$.

При соблюдении стехиометрии данная реакция носит обратимый характер, однако присутствие в си-

стеме оксидных примесей, в частности MgO, способствует стабилизации кристаллической структуры ферропсевдобрукита. Подобный эффект нередко отмечается в гео- и космохимических процессах. Важное значение при термической обработке МИЛК имеет поведение силикатной составляющей. При высоких температурах кварц плавится, формируя при охлаждении стеклофазу, которая способствует спеканию материала. Таким образом, при термической обработке МИЛК в результате вышеназванных процессов происходит синтез композиционного материала, состоящего из полупроводниковой (ферропсевдобрукитовой) и диэлектрической (силикатной) фаз.

Микрофотография аншлифа исследуемого материала представлена на рис. 1. Основными элементами микроструктуры являются ферропсевдобрукитовые зёрна, размер которых достигает 10 мкм, силикатная фаза, равномерно заполняющая межзёрненное пространство, а также поры размером от единиц до сотен микрометров. Химический состав ферропсевдобрукитовых зёрен среднестатистически выражается формулой $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{1.8}\text{Mg}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_5$. При этом примеси магния, алюминия и марганца не вносят существенных искажений в геометрию кристаллической решётки ферропсевдобрукита, которая обладает орторомбической симметрией, относится к пространственной группе *Stct* и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 0.37367$, $b = 0.97676$, $c = 1.00157$ нм. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализов, количество ферротитаната в продуктах термообработки МИЛК составляет около 70 мол. %. Остальной объём приходится на долю силикатной фазы. При этом количество протоэнстатита (MgSiO_3) и кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$) не превышает 6 мол. % и 4 мол. %, соответственно, а основная часть силикатной фазы находится в скрытокристаллическом или аморфном состоянии.

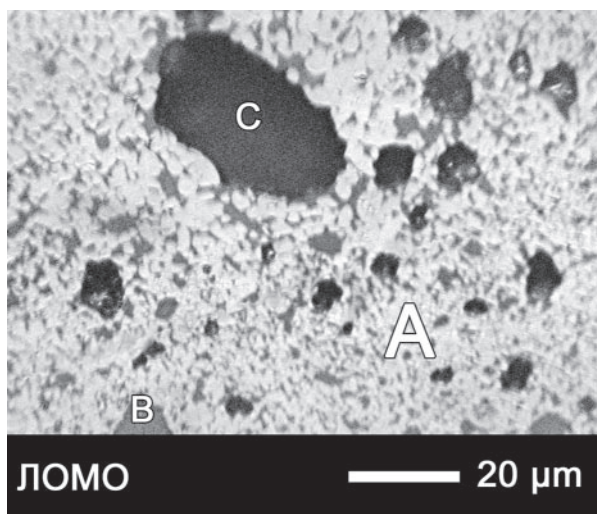


Рис. 1. Микрофотография ферропсевдобрукитового материала, полученного в результате вакуум-термической обработки МИЛК.

А (светлые зёрна) — ферропсевдобрукитовая фаза; В (области серого цвета) — силикатная фаза; С (области чёрного цвета) — поры

Открытая пористость материала, измеренная гидростатическим методом, не превышает 10 %, однако уровень закрытой пористости значительно выше. Кажущаяся плотность материала составляет 3.33 г/см^3 . Несмотря на высокую пористость, полученный материал имеет неплохие механические характеристики. В частности, предел его прочности при изгибе составляет 100—130 МПа.

При исследовании электрофизических свойств установлена принадлежность материала к полупроводникам *n*-типа. Коэффициент Зеебека при температурах 100—200 °С отрицателен и по абсолютной величине равен 0.41 мВ/К. Проводимость материала слабо зависит от частоты тока и сильно — от температуры. Энергия активации составляет 0.206—0.216 эВ при температурах ниже 250 °С и 0.429—0.435 эВ в области более высоких температур, что достаточно хорошо согласуется с известными свойствами татанатов железа.

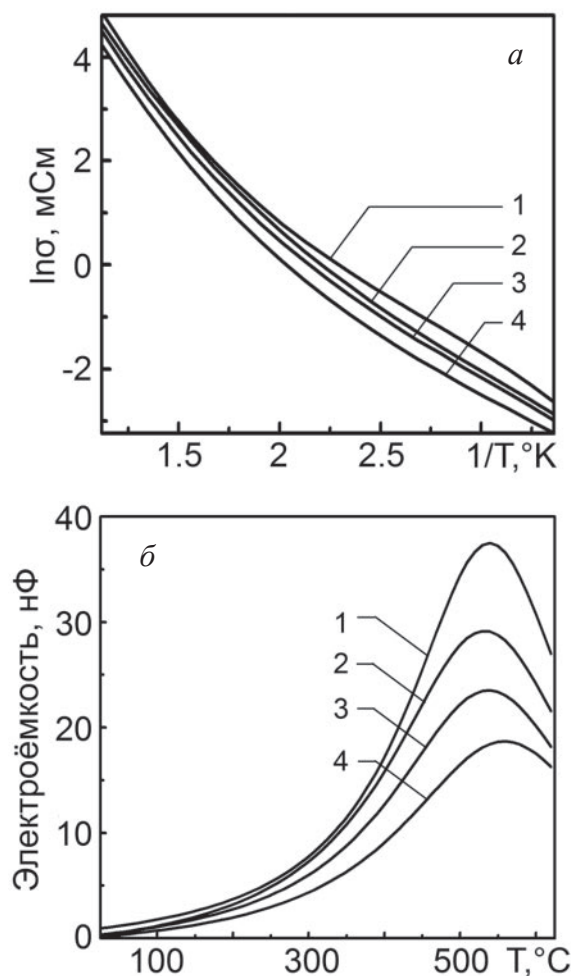


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости при частоте 120 Гц (а) и ёмкости образцов при частоте 10 кГц (б). 1 — первый цикл измерений (проведён в первые сутки после синтеза); 2 — второй цикл измерений (проведён спустя трое суток после синтеза); 3 — третий цикл измерений (проведён спустя шесть суток после синтеза); 4 — четвёртый цикл измерений (проведён спустя шестнадцать суток после синтеза). Измерения проведены на цилиндрических образцах диаметром 20 мм и толщиной 4 мм

В ходе электрофизических испытаний с каждым последующим циклом измерений наблюдались существенные изменения характеристик материала — постепенное уменьшение его проводимости и ёмкости. Обнаруженные явления отражены в зависимостях, представленных на рис. 2. Наиболее вероятной причиной деградации проводимости является сокращение количества кислородных вакансий и, как следствие, уменьшение подвижности ионов кислорода. Установлено, что термонагрузка материала в условиях воздушной атмосферы приводит к окислению его поверхностного слоя, что визуально отмечается как появление слабо заметного бурого оттенка, указывающего на присутствие ферри-ионов.

Таким образом нами показано, что технологические принципы высокотемпературной переработки ильменит-лейкоксенового концентрата с целью получения силикато-ферротитанатных материалов максимально просты, благодаря чему легко адаптируемы к производственным возможностям перерабатывающих предприятий и могут служить основой для

организации малотоннажного выпуска соответствующей продукции. В то же время установлены факторы, ограничивающие область практического использования подобных материалов. Обнаружено, что высокая тепловая нагрузка в окислительных условиях приводит к значительной деградации их эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Hirota K., Bradt R. C. Sintering and synthesis of the pseudobrookite oxide (Fe_2TiO_5) by the solid state reaction // *Anal. Sci.* 1991. V. 7 (suppl). P. 1275–1278.
2. Medvedev A. Ya. Synthetic armalcolite and pseudobrookite // *Mineral. Mag.* 1996. V. 60, № 4. P. 347–353.
3. Gennari F. C., Andrade Gamboa J. J., Pasquevich D. M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33, № 6. P. 1563–1569.
4. Kozuka H., Kajimura M. Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of Fe_2TiO_5 thin films // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2001. V. 22, № 1–2. P. 125–132.

ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ БИОГЕННОГО МАГНЕТИТА

Н. А. Дудченко¹, А. Б. Брик¹, Ю. В. Прачковская², Е. Г. Мзиков¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН, Киев; ndudchenko@igmof.gov.ua

² Национальный технический университет, Киев

Исследование магнитных биоминералов и создание синтетических аналогов этих уникальных объектов имеет очень большое значение для решения широкого диапазона минералогических, медико-биологических и материаловедческих проблем. Синтетические аналоги магнитных биоминералов являются, по существу, магнитоупорядоченными наночастицами оксидов и гидроксидов железа. Существенный прогресс, особенно на протяжении последнего десятилетия, был достигнут в области синтеза магнитных наночастиц, покрывающем широкий диапазон их состава и размеров. Различные типы монодисперсных нанокристаллов определённого размера и состава синтезировано с помощью многих химических синтетических методов. Однако, синтез магнитных нанокристаллов контролируемого размера и состава, что является крайне важным для создания синтетических аналогов магнитных биоминералов, до сих пор остаётся нерешённой задачей. К тому же, детальное понимание механизмов образования и роста магнитных нанокристаллов также является сложной задачей. Одна из проблем состоит в том, что нанокристаллы очень маленького размера имеют тенденцию к

образованию аггломератов для понижения своей энергии, связанной с высоким соотношением площадь/объём. К тому же, разработка модели взаимодействия между органическим покрытием и поверхностью оксида железа будет весьма полезной для усовершенствования рационального дизайна новых стабильных покрытий, которые будут играть роль матрицы в технологиях создания синтетических аналогов магнитных биоминералов. Для этого, необходимо совершенствовать новые физико-химические методы исследований фундаментальных характеристик поверхности суперпарамагнитных наночастиц, таких как состав поверхности, поверхностный заряд, гидрофильность и гидрофобность.

В литературе описано множество различных технологий создания магнитоупорядоченных наночастиц оксидов и гидроксидов железа. Вместе с тем, в этой области всё ещё остаётся много нерешённых вопросов. Это касается как технологий синтеза, так исследований свойств наночастиц, полученных с помощью разных технологий. Итак, для синтеза магнитоупорядоченных наночастиц оксидов и гидроксидов железа используют, преимущественно, следующие ме-

тоды: синтез в микроэмульсиях [1], золь-гель синтез [2], химические реакции с использованием ультразвука [3], гидротермические реакции [4], гидролиз и термолит прекурсоров [5], проточно-инъекционных синтез [6]. Эти методы используют для создания наночастиц гомогенного состава и с узким распределением по размерам. Но всё же, наиболее распространённым методом создания магнитных наночастиц оксидов железа был и остаётся метод химического соосаждения солей железа [7, 8].

Синтез синтетических аналогов магнитных биоминералов — это комплексный процесс, который включает в себя стадии непосредственно осаждения, стабилизацию осаждённых наночастиц, а также закрепление их в органической матрице, которая бы «управляла» их свойствами. Стабилизация магнитных наночастиц может достигаться с помощью сил электростатического и стерического отталкивания. Контроль интенсивности этих сил является ключевым параметром для получения наночастиц высокой стабильности. Органической матрицей, «управляющей» свойствами магнитных наночастиц, по нашему мнению, могут быть фибриллярные белки. Белки могут быть соединены с поверхностью наночастиц оксидов железа путём электростатической сорбции. Однако такое нековалентное связывание не является, по нашему мнению, приемлемым для создания синтетических аналогов магнитных биоминералов, поскольку в этой системе сложно контролировать воспроизводимость процесса, стабильность наночастиц, их покрытие. Поэтому, необходимо разрабатывать новые стратегии ковалентной конъюгации с использованием amino-, карбоксил-, альдегидных и тиоловых групп на поверхности магнитных наночастиц оксидов железа [9]. То есть, процесс создания синтетических аналогов магнитных биоминералов можно схематически представить следующим образом: на поверхности магнитоупорядоченных наночастиц оксидов железа, покрытых соответствующими стабилизирующими агентами (неорганические или органические полимеры) химическим путём образуются активные группы (обычно это amino- или карбоксильные группы), к которым потом присоединяют соответствующие белки, которые будут представлять собой органическую матрицу.

Мы считаем, что специфика технологий создания синтетических аналогов магнитных биоминералов заключается в следующем: оптимальными являются такие технологии, в которых условия формирования наночастиц будут максимально близкими к тем условиям, которые реализовываются при формировании магнитных биоминералов в живом организме. Известно, например, что промежуточным соединени-

ем при образовании магнетита в бактериях является оксигидроксид железа (III) одна треть ионов железа которого восстанавливается до двухвалентного железа с помощью внутриклеточных восстанавливающих агентов (например, аскорбиновая кислота) [10], а при дальнейшей дегидратации образованного соединения формируется магнетит. Эта реакция происходит в водной среде. К тому же, основным фактором образования магнетита является наличие мембранной везикулы, которая играет роль ограничителя, контролирует размер и морфологию наночастиц магнетита, а также стабилизирует поверхность наночастиц.

Таким образом, технологии, которые будут использованы при создании синтетических аналогов магнитных биоминералов, будут удовлетворять перечисленным выше условиям.

Литература

1. Chin A. B., Yaacob I. I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure // *J. Mater. Process. Technol.* 2007. v. 191. P. 235—237.
2. Albornoz C., Jacobo S. E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. v. 305. P. 12—15.
3. Kim E. H., Lee H. S., Kwak B. K., Kim B. K. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. v. 289. P. 328—330.
4. Wan J., Chen X., Wang Z., Yang X., Qian Y. A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe_3O_4 nanorods // *J. Cryst. Growth.* 2005. v. 276. P. 571—576.
5. Kimata M., Nakagawa D., Hasegawa M. Preparation of monodisperse magnetic particles by hydrolysis of iron alkoxide // *Powder Technol.* 2003. v. 132. P. 112—118.
6. Basak S., Chen D.-R., Biswas P. Electrospray of ionic precursor solutions to synthesize iron oxide nanoparticles: Modified scaling law // *Chem. Eng. Sci.* 2007. v. 62. P. 1263—1268.
7. Martinez-Mera I., Espinosa M. E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature // *Mater. Lett.* 2007. v. 61. P. 4447—4451.
8. Lee S.-J., Jeong J.-R., Shin S.-C., Kim J.-C., Kim J.-D. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. v. 282. P. 147—150.
9. Peng Z. G., Hidajat K., Uddin M. S. Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. v. 271. P. 277—283.
10. Basylnsky D. A., Frankel R. B. Biologically Controlled Mineralization in Prokaryotes // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2003. v. 54, № 1. P. 217—247.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧИНАРСАЙ (ГИССАРСКИЙ ХРЕБЕТ, ЮЖНЫЙ УЗБЕКИСТАН)

Э. А. Дуни-Барковская, Г. Р. Хабибуллаева, Д. В. Мухамеджанова

ГП ИМР Госкомгеологии Узбекистана, Ташкент; *eleonoradb@yandex.ru*

Месторождение Чинарсай входит в состав Хандизинского рудного поля с промышленным колчеданно-полиметаллическим месторождением Хандиза. Рудное поле сложено вулканогенно-осадочными отложениями C_1 , среди которых размещены колчеданно-полиметаллические залежи и секущие кварц-сульфидные жилы с серебром и золотом. Рудные тела сопровождаются гидротермальными метасоматитами серицит-кварцитового и серицит-хлорит-кварцитового состава с вкрапленностью и линзами пирита. Месторождение Чинарсай отличается от Хандизы меньшими масштабами колчеданно-полиметаллических залежей, более значительным развитием секущих кварц-сульфидных жил и повышенными содержаниями серебра и золота. В работе П. В. Панкратьева, Ю. В. Михайловой и В. Захарова (1978 г.) изучен минеральный состав руд горизонта штольни 15 и др. на месторождении, установлена пространственная и генетическая связь колчеданно-полиметаллического оруденения и золотоносных кварц-сульфидных жил, дана прогнозная оценка оруденения на глубину 500 м. В работе Е. Л. Попова, Х. А. Ахмедова и З. В. Алехиной (1975 г.) изучен минеральный состав и обогатимость полуокисленной руды в технологической пробе, отобранной с поверхности месторождений. Определена высокая сереброносность (145 г/т) руды (Pb — 0.18 %, Zn — 0.12 %, Cu — 0.01 %, Au — 1 г/т) и формы нахождения благородных металлов: золото самородное, серебро изоморфное в блеклой руде и в виде самородного, аргентита, акантита, полибазита, пираргирита.

В. Захаров (1994 г.) описал блеклую руду, выделил для нее 2 типа: серебросодержащую из основной продуктивной ассоциации и без серебра, входящую в состав поздних кварц-арсенопирит-галенит-сфалеритовых прожилков.

В кварцевых жилах с сульфидами на горизонте штольни 15 указывается частая встречаемость самородного золота в ассоциации с пиритом, блеклой рудой, сфалеритом и галенитом. Редкие микронные зерна самородного серебра наблюдались по трещинкам в пирите и галените, акантит и аргентит-в сростании с галенитом и блеклой рудой.

Нами проводились исследования технологических проб, отобранных с горизонта штольни 15 месторождения Чинарсай. Проба для лабораторных испытаний взята из рудного тела № 9 весом 100 кг, а для полупромышленных — из рудных тел №7—10 весом 90 т. Сопоставление результатов исследования этих проб показало следующие:

1. Главными рудными минералами являются пирит, галенит, сфалерит, блеклая руда и самородное

золото. Жильный кварц составляет около 40 %.

2. Руда сульфидная, практически не окисленная. Степень окисленности руды, определенная по соотношению пирита с оксидами и гидроксидами железа, составляет 0.03—0.05 %.

3. Распределение Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Sb по рудным жилам неравномерное. Наиболее богато рудное тело №9, которое относится к золото-серебро-колчеданно-полиметаллическому типу (Au — 9.2 г/т, Ag — 44 г/т, Pb — 2.7 %, Zn — 3.26 %, Cu — 0.31 %). Руда полупромышленной пробы оказалась более бедной и в целом относится к колчеданно-полиметаллическому типу с примесью золота и серебра. Однако отдельные рудные куски в этой пробе также показали высокие содержания золота и других металлов.

4. Форма нахождения золота самородная. Пробность золота изменяется в зависимости от вмещающего минерала и ассоциации. Наиболее высокопробное золото находится в колчеданной-кварц-пиритовой ассоциации (в пирите — 920—925, кварце — 920 %). Золото в полиметаллической ассоциации имеет, в основном, среднюю пробность (в сфалерите — 893 %, блеклой руде — 870—895 %). В наиболее позднем сульфиде-галените пробность золота 820 %. Золото образует мелкие вкрапления почти во всех сульфидах (преимущественно в пирите, блеклой руде, сфалерите, реже в галените) и кварце (рис. 1—9). По размерности оно относится к пылевидному и мелкому классам. Продуктивными на золото являются пирит-кварцевая и кварц-пирит-сфалерит-галенит-блеклорудная ассоциации минералов.

5. Серебро присутствует в основном в блеклой руде в изоморфной форме. Электронным микрондом определено его неравномерное распределение в отдельных зернах блеклой руды — до 6 %. Небольшая часть серебра присутствует в галените, пирите и в самородном золоте (8—18 %). В микроколичествах встречается изредка самородное серебро.

Имеется вертикальная зональность распределения сортов руды. Для выявления вертикальной зональности в распределении золота и серебра в рудных телах Чинарсая использованы также более ранние исследования технологической пробы, отобранной с поверхности месторождения (Е. Л. Попов и др., 1975 г.).

Сравнение окисленной руды с сульфидной рудой из штольни показало следующее:

1. Руда с поверхности месторождения относится к полуокисленному сорту. Степень окисления по соотношению пирита с оксидами и гидроксидами железа составляет до 30 % (пирит — 4.5 %, оксиды и гидроксида железа — 1.3 %).

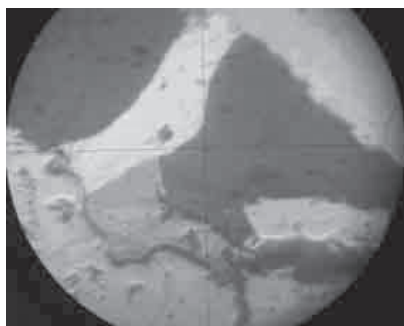


Рис. 1. Золото в сростании с блеклой рудой (серое), находящейся между зернами пирита (светло-серое) в кварце (темно-серое)

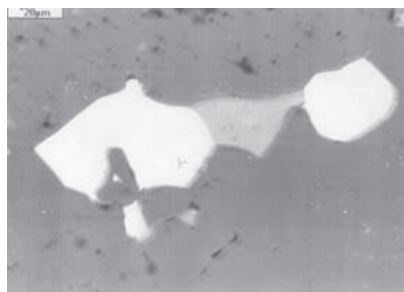


Рис. 2. Золото в сростании с теннантитом (светло-серое) в пирите (темно-серое)

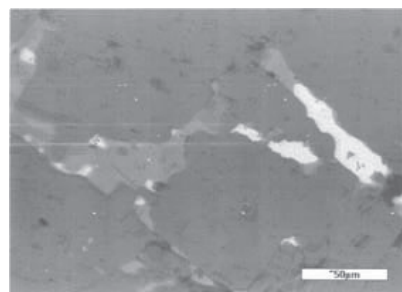


Рис. 3. Золото в сростании с блеклой рудой тетраэдрит-теннантитового состава (серое) в пирите

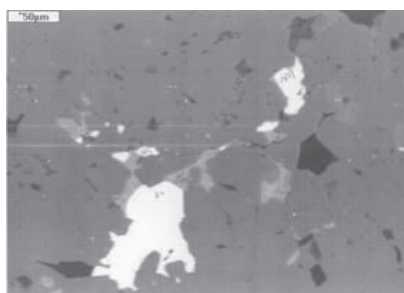


Рис. 4. Золото в сростании с теннантитом (мелкие серые) в пирите

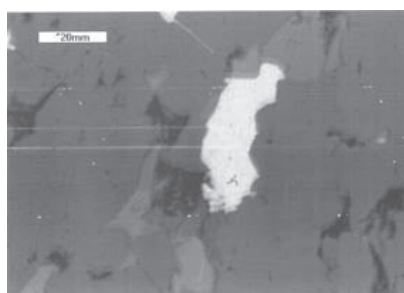


Рис. 5. Золото с блеклой рудой (серое) в пирите

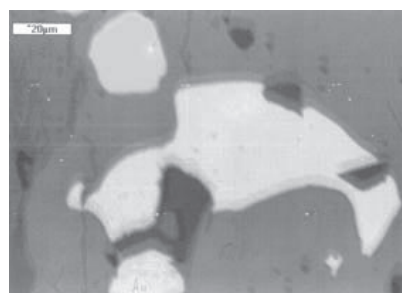


Рис. 6. Золото, галенит (светло-серое) в блеклой руде

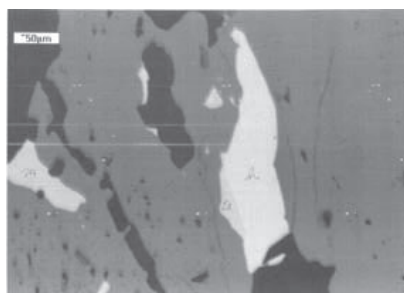


Рис. 7. Золото в тетраэдрите

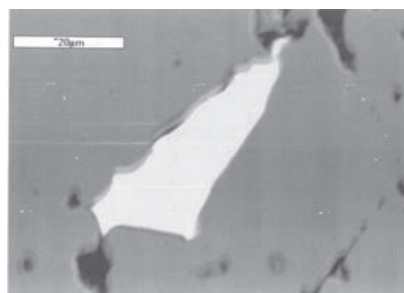


Рис. 8. Золото в сфалерите (темно-серое)

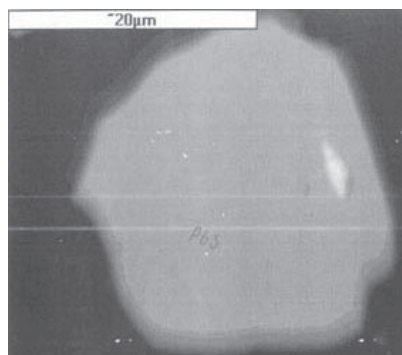


Рис. 9. Микровключения золота в кристалле галенита (светло-серое)

2. Содержание золота на поверхности месторождения (0.3 г/т) значительно ниже, чем на горизонте штольни (1.18—9 г/т). В оксидах железа золото находится в самородном виде. Размеры золотинок крупнее на нижнем горизонте. Пробность золота в окисленной руде (965—975 %) немного выше, чем в сульфидной (920 %) и оно возможно является вторичным переотложенным. Как правило, из зоны окисления золото не выносится и, вероятно, на верхнем горизонте его первоначально было меньше, чем на глубоких горизонтах полиметаллической руды.

3. В распределении серебра в вертикальном разрезе вырисовывается четкая зональность: а) по содержанию и по формам нахождения: в окисленной руде содержится Ag-104 г/т, а в сульфидной Ag от 13.4 до 44 г/т.

б) в сульфидной руде серебро присутствует преимущественно изоморфно в блеклой руде. В окисленной руде формы нахождения серебра очень разнообразны:

самородное серебро, кюстелит, акантит, полибазит, пираргерит, аргентоярозит, фрейбергит, серебряная сульфосоль. Часть из перечисленных минералов серебра является новообразованной в процессе окисления сульфидной руды (аргентоярозит, возможно самородное серебро, акантит), другая часть сохранилась от первичной руды (фрейбергит, серебро-содержащая блеклая руда, возможно, пираргирит и полибазит, хотя последние два могут быть и перемещенными).

На формирование разнообразных соединений серебра могли влиять два природных фактора-первичная вертикальная зональность отложений серебра в рудном теле и формирование зоны окисления. Повышение содержания серебра в верхних горизонтах колчеданно-полиметаллической руды отмечено и для месторождения Хандиза и, по-видимому, является закономерным.

ГЛИНОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ – НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА МИНЕРАЛЬНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

Ю. Г. Федоренко¹, Г. П. Завернюк¹, Е. В. Дяченко², О. Ч. Туренок³

¹Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, Киев; *zadvernyuk@ukr.net*

²Медицинский институт Украинской ассоциации народной медицины, Киев

³Институт физической химии НАН Украины, Киев

Введение. В настоящее время разрабатываются три вида глинополимерных материалов: традиционные композиты (conventional composites), в которых глинистые частицы являются наполнителем полимера и материалы, в которых органические молекулы располагаются в межслоевом пространстве кристаллитов глинистых минералов — нанокомпозиты внедрения (intercalated nanocomposites). Если в межслоевое пространство вводятся молекулы, способные раздвигать слои настолько, чтобы в нем произвести полимеризацию предварительно введенных мономеров, то получают расслоенные нанокомпозиты (delaminated nanocomposites), поскольку при этом кристаллиты минералов расслаиваются и распределяются в объеме полимера.

Наиболее перспективными для практического применения в барьерных материалах являются композиты и нанокомпозиты внедрения. Например, в России на основе бентонита и полимеров получен композит под названием КАВЕЛАСТ [1]. В Нидерландах разработан высокоэффективный минеральный барьер — ТРИЗОПЛАСТ (trisoplast) [2].

Несмотря на то, что первые глинополимерные композиты (ГПК) созданы несколько десятилетий назад [3], ряд характеристик ГПК, особенно важных для применения в барьерных материалах, изучен недостаточно.

Целью данной работы было изучение статического напряжения сдвига, свободного набухания и сорбции ¹³⁷Cs ГПК с различным содержанием анионных и катионных полиакриламидов (ПАА).

Объекты и методы исследований. В работе использовалась бентонитовая глина Черкасского месторождения (Украина), представленная основным минералом — щелочноземельным монтмориллонитом (не менее 85 %), высокодисперсным кварцем и кальцитом (до 15 %).

Как водорастворимые полимеры применялись анионные и катионные ПАА производства «HENG FLOK» (Китай) (табл. 1).

При подготовке к экспериментам в монтмориллоните была произведена замена межслоевых катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на катионы Na⁺. Для получения композита в бентонитовый гель вводился раствор ПАА, смесь перемешивалась, выдерживалась 24 часа и сушилась при 40 °С. Соотношение бентонита к воде в водных суспензиях композита составляло 1:5.4.

Статическое напряжение сдвига (текучесть) определялось путем одновременного

сдавливания между двумя параллельными пластинками четырех образцов суспензии ГПК каждый навеской по 0.1 г под давлением 100 Па с последующим измерением диаметров сдавленных образцов. Расчет проводили по формуле [5]:

$$P = 11920/d^5, \quad (1)$$

где P — статическое напряжение сдвига, г/(см·с²); d — средний диаметр образцов, см.

Сорбция (поглощение) ¹³⁷Cs из водного раствора изучалась при соотношении массы частиц ГПК к раствору активностью 33.5 Бк/мл как 1:100.

Степень набухания по массе (водоудержание) определялась из выражения [6]:

$$ж = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

где ж — степень набухания по массе, отн. ед.; m — масса частицы после набухания; m₀ — масса исходной частицы.

Вычислялась также степень набухания по объему:

$$\eta = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (3)$$

где η — степень набухания по объему, отн. ед.; V₀ — начальный объем частицы; V — конечный объем образца композита.

Результаты и их обсуждение. Изучение водных суспензий ГПК показало, что при концентрациях анионных ПАА от 7·10⁻³ до 20·10⁻³ %, статическое напряжение сдвига наибольшее в случае применения ПАА со средней молекулярной массой 14·10⁶ и степенью гидролиза 24 %. Низкие значения статического напряжения сдвига наблюдали для ГПК с катионными ПАА с высокой молекулярной массой (39·10⁶). Статическое напряжение сдвига независимо от марки полимера возрастает с увеличением его концентрации.

Таблица 1

Характеристики ПАА, использованных для создания ГПК

Марка ПАА	Тип ПАА	Степень гидролиза, %	Молекулярная масса × 10 ⁶
A60712	Анионный	7	12
A61414	'''	14	14
A62414	'''	24	14
A62424	'''	24	24
A64026	'''	40	26
K83912	Катионный	39	12
K84812	'''	48	12
K85610	'''	56	10

Влияние разных факторов на статическое напряжение сдвига можно описать следующим уравнением:

$$P = 113.2 + 13223.7C - 3.7W - 0.009M, R=0.81, (4)$$

где P — статическое напряжение сдвига, г/(см·с²); C — концентрация анионного ПАА в суспензии ГПК, %; W — степень гидролиза ПАА, %; M — молекулярная масса ПАА $\times 10^{-6}$.

Сорбция ¹³⁷Cs ГПК с разной концентрацией анионных ПАА приведена в табл. 2.

При изучении сорбции ¹³⁷Cs было установлено, что ГПК с анионными ПАА значительно лучше сорбируют радионуклиды по сравнению с ГПК, в состав которого входят катионные ПАА.

Полученные указанным выше способом ГПК состоят из агрегатов бентонита, среди которых располагаются скопления макромолекул ПАА (флокул) [6, 7]. При контакте с водой в образцах ГПК происходят процессы, приводящие к увеличению их массы и объема за счет набухания, с одной стороны, глинистых кристаллитов, а с другой — полимерных флокул.

Было изучено набухание в воде частиц ГПК массой 15 — 100 мг. Определялась степень набухания по объему (η) и по массе ($ж$).

Для композитов на основе катионных ПАА получено следующее соотношение:

$$\eta = (1.73 \pm 0.13) ж, R = 0.80. (5)$$

Степень набухания частиц по объему зависит как от концентрации анионного ПАА в ГПК, так и от степени гидролиза и молекулярной массы полимера. Степень набухания частиц массой 95 — 103 мг может быть вычислена по следующему уравнению:

$$\eta = 19.2 + 26.5C - 0.14\chi - 0.07M, R = 0.96, (6)$$

где C — концентрация анионного ПАА в ГПК, %; χ — степень гидролиза, %; M — молекулярная масса в млн. отн. ед.

Набухание по объему ГПК на основе анионных ПАА описывается зависимостью:

$$\eta = (2.35 \pm 0.05) ж, R = 0.95. (7)$$

Выводы. Таким образом, сравнение ГПК, созданных на основе анионных и катионных ПАА, показывает, что при одной и той же концентрации анионные ПАА дают более высокие реологические показатели водных суспензий ГПК. Анионные ПАА разных марок практически не снижают сорбционные характеристики ГПК по отношению ¹³⁷Cs.

Степень набухания в воде частиц ГПК с анионными ПАА выше, чем с катионными и зависит от концентрации, степени гидролиза и молекулярной массы ПАА. Показано, что перспективными для практического применения в барьерных материалах могут быть ГПК, содержащие до 0.5 % анионных ПАА с низкой степенью гидролиза и с небольшой молекулярной массой.

Таблица 2

Сорбция ¹³⁷Cs частицами ГПК

№ п/п	Концентрация ПАА в сухом ГПК, %	Сорбция, %				
		Марка ПАА				
		A 60712	A 61414	A 62414	A 62424	A 64026
1	0.07	98.8*	98.8	98.8	84.2	98.8
2	0.09	96.5	—	98.8	97.3	—
3	0.10	98.8	—	98.8	98.8	—
4	0.13	98.8	—	97.1	92.8	—
5	0.17	93.4	—	96.7	98.8	—
6	0.21	98.8	96.4	98.8	98.8	92.8

* Значение 98.8 % по условиям измерений означает — не меньше 98.8 %.

Сорбция радионуклида Na-формой бентонита — 95.5 %.

— измерения не проводились

Литература

- Григорян С. С., Гулакян К. А., Шахназаров А. А. Способ получения полимерминерального композита. А. С. СССР № 1707052 А1. Бюл. № 3. 23.01.92.
- <http://www.trisoplast.nl/default.php?pageid=2>.
- US Department of Agriculture. US Patent 3,981, 100, 1961.
- Федоренко Ю. Г., Задвернюк Г. П., Злобенко Б. П., Коромысличенко Т. И. Сорбция ¹³⁷Cs глинополимерными композитами, созданными на основе бентонита и анион-

ных полиакриламидов // Збірник наукових праць ІГНС НАН та МНС України. 2007, № 14. С. 108—114.

- Yield value and suspending ability of carbopol and pemulen polymers. Bulletin IS-10E. Revised 4-94.

- Писаренко О. В., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа. 1964. 247 с.

- Слипенюк Т. С. Влияние полимеров на образование флокуляционных структур в суспензиях бентонитовой глины // Коллоидный журнал, 1998. Т. 60. № 1. С. 70—72.

СЕРЕГОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ КАМЕННОЙ СОЛИ КАК ИСТОЧНИК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРУПНЫХ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЕКТОВ

А. А. Мевлев

Минпромэнерго РК, Сыктывкар

ugol.minprom@rkomi.ru

В связи с реализацией в Республике Коми инвестиционных проектов по производству глинозема на Сосногорском глиноземном заводе (СГЗ) и диоксида титана на Ярегском горно-химическом комбинате может сложиться благоприятная ситуация для реанимирования разработки каменной соли Сереговского месторождения. Производство диоксида титана потребует ежегодной поставки жидкого хлора в объеме 29,5 тыс. т, натрия технического — 21 тыс. т в год, кислоты соляной — 4,8 тыс. т. СГЗ уже в первый год работы будет нуждаться в 66 тыс. т каустической соды, а затем ежегодные потребности в этом сырьевом ресурсе возрастут до 154 тыс. т. Помимо организации химического производства по переработке сереговских солей возможен и попутный выпуск пищевой соли сорта «Экстра».

До 2004 г. месторождение находилось в эксплуатации [1]. Соль добывалась методом подземного выщелачивания. Работы остановлены в связи с банкротством предприятия. В настоящее время никакого оборудования, зданий и сооружений бывшего Сереговского сользавода не сохранилось. Имеется ряд объектов (соляной амбар, водоподъемная башня, древние рассолоподъемные скважины), представляющих определенный историко-культурный интерес. На территории Сереговского месторождения имеются двух бесхозные законсервированные скважины бывшего сользавода.

Власти Республики Коми в разные годы предпринимали попытки реанимировать Сереговский солепромысел.

В 1960-е г. активно продвигался проект создания крупного горно-химического комбината на базе солей Серегово, Сыктывкарского ЛПК, Ярегской нефтетитановой руды и бокситов Тимана. Проект не нашел поддержки у правительства СССР [2].

В 1990 г. Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт галургии (ВНИИГ) разработал проект строительства завода по производству соли «Экстра» мощностью 80 тыс. т в год. По *первому варианту* промплощадки рассолопромысла и сользавода располагались вблизи с. Серегово на правом берегу р. Вымь. По *второму варианту* рассолопромысел располагался у с. Серегово, а сользавод — у ж/д станции Усть-Вымь. Отработка месторождения предусматривалась методом подземного растворения через 3 буровые скважины (из них одна — резервная), что давало возможность получать насыщенные рассолы непосредственно в недрах и транспортировать их по трубопроводам к промплощадке сользавода. Для этого ежегодно должно было добываться 350 тыс. м³ кон-

центрированного рассола в год или 50 м³/час. Намечаемая мощность в 80 тыс. т соли в год обеспечивалась одной пятикорпусной выпарной установкой, разработанной Свердловским НИИХиммашем. Упаренная суспензия направлялась в гидроциклоны, а затем на фильтрацию. Получение соли «Экстра» обеспечивалось промывкой сгущенной суспензии очищенным рассолом на центрифуге. После центрифугирования соль поступала в сушильный аппарат. Численность персонала завода — 383 (первый вариант) или 367 (второй вариант) человек. Сметная стоимость строительства составляла 25,2 млн руб. (в ценах 1990 г.). Проект не был осуществлен.

В августе 1997 г. ОАО «ВНИИГ» разработал проект строительства предприятия по подземному хранению газа и заводу по производству соли «Экстра» на базе Сереговского месторождения. Предполагалось размыть 15 камер в теле месторождения объемом 500 тыс. м³ каждая (продолжительность размыва всех скважин — 40 лет), а из полученных от размыва рассолов производить выварочную соль «Экстра». Объем получаемого рассола — 1500 тыс. м³ в год или 200 м³/час. Производительность завода — 360 тыс. т соли в год. Стоимость строительства составляла 362,5 млрд руб., продолжительность строительства завода — 3 года. Персонал завода — 463 человека. Срок окупаемости проекта — 6 лет. Проект не был осуществлен.

В конце 1997 г. ОАО «ВНИИГ» переработало проект на мощность сользавода 540 тыс. т соли в год. Предполагалось размыть 12 камер для хранения газа объемом по 500 тыс. м³ каждая (продолжительность размыва всех скважин — более 30 лет). Объем рассола — 2100 тыс. м³ в год или 280 м³/час. Стоимость строительства — 496 млрд руб., продолжительность строительства — 3 года. Персонал завода — 560 чел. Срок окупаемости — около 6 лет. Подземное хранилище газа (ПХГ) — объемом 1 млрд м³, максимальный суточный отбор газа — 30 млн м³. Строительство ПХГ было предназначено для регулирования неравномерности и резервирования газоснабжения Республики Коми, а также для обеспечения надежности транспорта газа по магистральным газопроводам на участке Вуктыл—Микунь. Предполагаемые инвестиции в строительство ПХГ — 763,4 млрд руб. Проект не был осуществлен.

В 1998 г. ООО «Подземгазпром» разработало бизнес-план инвестиционного проекта строительства комплекса по подземному хранению газа и производству соли «Экстра» на базе Сереговского месторождения. По *первому варианту* создавалось совместное

предприятие по проектированию и строительству сользавода и ПХГ. По *второму варианту* предполагалось создание двух предприятий: совместного предприятия по проектированию и созданию сользавода, а также ПХГ, входящего в структуру РАО «Газпром». Предполагаемые инвестиции в комплекс составляли: 1) 182.6 млн долларов США (при мощности сользавода 360 тыс. т), в т.ч. в сользавод (без водорассольного комплекса и скважин) — 60.4 млн долл. США, ПХГ — 122.2 млн долл. США; 2) 198.8 млн долл. США (при мощности сользавода 540 тыс. т), в т.ч. в сользавод (без водорассольного комплекса и скважин) — 77.7 млн долл. США, ПХГ — 121.1 млн долл. США. Проект не был осуществлен.

В начале 2000 г. Правительством РК и Минатомом РФ для обеспечения господдержки был подготовлен и направлен для рассмотрения в министерства РФ проект Постановления Правительства РФ «О строительстве сользавода на базе Сереговского месторождения каменной соли в Республике Коми на основе пилотного образца отечественного оборудования». При этом оборудование и технологию получения высококачественной соли должно было разработать ОАО «СвердНИИХиммаш». Проект был одобрен Правительством РФ и согласован с заинтересованными министерствами. Но в связи с отсутствием средств, необходимых для окончания проектных работ, участвовать в инвестиционном конкурсе не представлялось возможным.

В 2001 г. для реализации работ по строительству нового сользавода было зарегистрировано ОАО «Сереговский сользавод», от имени которого была подана заявка на получение лицензии на разработку месторождения. По состоянию на 1 января 2002 г. из Федерального бюджета на различного рода изыскательские, проектные и опытно-методические работы было выделено 33.7 млн. руб.

Пытаясь придать дополнительный импульс строительству Сереговского сользавода, Глава РК В. А. Торлопов 23 мая 2002 г. направил письмо министру сельского хозяйства РФ А. В. Гордееву с предложением включить данный проект в разрабатываемую Федеральную целевую программу «Социальное развитие села до 2010 года». Мотивировалось предложение тем, что строительство нового сользавода позволит создать около 500 новых рабочих мест в сельских районах республики и спасет старинное с. Серегово. Однако в Минсельхозе России сочли строительство Сереговского сользавода не соответствующим целям и содержанию данной целевой программы.

5 июля 2002 г. комиссия под председательством заместителя Главы РК Е. Г. Лескина произвела вы-

бор площадки строительства комплекса «Сереговский завод по производству соли «Экстра» мощностью 360 тыс. т в год». Был принят вариант размещения завода в с. Усть-Вымь. В 2002 г. на финансирование мероприятий, связанных со строительством сользавода, было выделено из бюджета Российской Федерации 5 млн. руб.

С 2003 г. в связи с отсутствием финансирования из бюджетов Российской Федерации и Республики Коми работы по реализации проекта строительства Сереговского сользавода были прекращены.

В настоящее время Правительством Республики Коми продолжают предприниматься активные шаги по поиску инвестора для освоения Сереговского месторождения.

Заинтересованность в участии в разработке Сереговского месторождения проявила австралийская компания Bibco Holdings Pty Ltd., направившая соответствующее письмо в адрес Минпромэнерго РК в начале 2006 г. с предложением провести предварительные консультации по данному вопросу.

Крупная датская компания — производитель соли в начале 2007 г. обратилась в Минэкономразвития РК с просьбой предоставить ей информацию об инфраструктуре территории месторождения (автомобильные и железнодорожные пути, ситуация с водо-, газо- и электроснабжением, карта местности). Минпромэнерго РК подготовило необходимые материалы и направило их в Минэкономразвития РК.

В настоящее время в Минпромэнерго РК рассматривается предложение крупной российской компании, выразившей намерение участвовать в конкурсе на право пользования недрами Сереговского месторождения.

В соответствии с действующим законодательством повторное вовлечение Сереговского месторождения каменной соли в промышленный оборот возможно только при условии успешного проведения аукциона на право пользования недрами, по результатам которого и будет определен инвестор для возобновления здесь соледобычи.

Литература

1. Иевлев А. А., Герасимов Н. Н., Бернштейн А. Е. История развития горных промыслов в Коми крае // Горный журнал, 2007. № 3. С. 80—86.
2. Иевлев А. А., Рябков Ю. И. Проект создания горно-химического производства в Коми республике в 1960-х гг.: современный взгляд // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения: Материалы 5-ой межрегиональной научно-практической конференции. Воркута, 2007. С. 65—68.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛИН, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. В. Иоспа

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва
ada_heals@mail.ru

История использования косметических средств известна с древнейших времен, когда первобытные люди стали защищать кожу от солнца, ветра, дождя, снега и насекомых, а так же в ритуальных целях. В дальнейшем, пытаясь сделать свою внешность более привлекательной, они стали использовать различные горные породы, в том числе и глины. Известно, что глина способна абсорбировать продукты жизнедеятельности клеток организма, поглощать токсины, убивать болезнетворные бактерии и при этом оставаться химически инертной, то есть безвредной для организма.

Анализируя литературные и рекламные источники, нам не удалось обнаружить сведений о том, какой состав должна иметь косметическая глина для использования в тех или иных медицинских или косметических целях. При описании свойств масок из

глины основной упор обычно делается на цвет, например — глина белая, глина зеленая и т. д.

Нами были проведены исследования минерального состава 10 образцов косметических масок, купленных в аптеках г. Москвы, и представленных глинами различных цветов. Исследование минерального состава проводилось методом рентгенографического фазового анализа, который имеет ведущее значение среди экспрессных методов изучения глинистых пород [1]. Прибор: рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO (PANalytical); условия съемки: монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: $V = 50 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ Ma}$ (X'Pert PRO), режим записи рентгенограмм непрерывный: скорость записи 2 град/мин, шаг 0.02 град, время набора импульсов 0.5 с.

Таблица 1

Особенности масок из природных глин, определяемые при визуальном и органолептическом исследовании

№ обр.	Цвет глины	Особенности глин – цвет, однородность, органолептические свойства
1	Желтая	Цвет серо-шафраново желтый. В образце комки серо-белого цвета. Текстура комковатая, неоднородная, с редкими более твердыми включениями минеральных зерен. Плохо уплотняется. На ощупь мягкий, слегка мылкий. Липнет к языку.
2	Зеленая	Цвет зеленовато-серый. В образце комки бурого и белого цвета. Текстура комковатая. Более сыпучий и однородный, чем образец 1. Содержит редкие твердые включения. Уплотняется хорошо Мылкий на ощупь. Липнет к языку.
3	Белая 1	Цвет светло-зеленовато кремовый. Редкие комки охристого и белого цвета. Консистенция и текстура более однородная, чем у образцов 1 и 2. Растирается и уплотняется хорошо, равномерно. На ощупь колкий. Липнет к языку.
4	Розовая	Цвет серо- телесный. Комки вишневого, охристого и белого цвета. Текстура комковатая. Уплотняется равномерно. Грубый на ощупь. Липнет к языку.
5	Красная	Цвет серовато- рубиново- вишневый. Отмечаются комки белого, кремового и охристого цвета. Текстура однородная, с отдельными комками. На ощупь мягкий с редкими твердыми включениями. Липнет к языку
6	Голубая 1	Цвет – серовато-зеленовато- голубоватый, ближе к цвету морской волны. Текстура однородная. Не образует комков. На ощупь мягкий, мылкий, высокодисперсный. Липнет к языку.
7	Черная 1	Цвет – серо стальной с зеленоватым оттенком. Текстура неоднородная с комками белого цвета. Много твердых включений минеральных зерен. На ощупь грубый. Липнет к языку.
8	Черная 2	Цвет – графитово-черный. Текстура однородная . Инородных твердых включений не отмечается. На ощупь мягкий, легко разминается в пальцах. Липнет к языку.
9	Белая 2	Цвет бледно-бледно-серый с зеленоватым оттенком. Текстура однородная с отдельными комками снежно-белого цвета. На ощупь мягкая слегка мылкая. Твердых включений не отмечается. К языку не липнет.
10	Голубая 2	Цвет серо-зеленый с синеватым оттенком. Текстура однородная масса с отдельными редкими твердыми включениями. На ощупь мягкий. К языку не липнет.

«Глины — связанные несцементированные осадочные породы с преобладанием глинистых минералов. Держатся в куске благодаря межмолекулярным силам сцепления между тончайшими частицами (глинистые частицы имеют размер $d < 0.005\text{mm}$, по другим классификациям $d < 0.01$ или $d < 0.001\text{mm}$... По минеральному составу различают каолиновые, гидрослюдистые монтмориллонитовые, палыгорскитовые и полиминеральные глины. К глинистым минералам относят минералы групп каолинита, монтмориллонита, палыгорскита, иллита, различные смешаннослойные образования, а так же тонкоцешуйчатые образования гидрослюд, вермикулита и реже хлоритов и слюд» [2].

Глинистые породы (глины, пеллиты, аргиллиты) — осадочные породы морского и континентального генезиса, сложенные частицами размером менее 0.005 мм, состоящие преимущественно из глинистых минералов и обладающие специфическими и физическими свойствами. Глинистый материал в виде примеси может содержаться в любых других породах, а в глинистых породах могут находиться различные минералы и горные породы. Цвет глин связан с окраской породообразующих минералов, минеральных и органических примесей [3].

Исследованные образцы косметических глин в ряде случаев различаются не только по цвету, но и по однородности вещества. Глиняные маски на ощупь представляют мягкий пылевидный материал, но большинство из них содержит грубые механические примеси, хорошо ощущаемые при тактильном исследовании (табл. 1).

Так как глины, применяемые при производстве косметических средств (глиняных масок) являются природными образованиями, то, в большинстве случаев, они представляют собой полиминеральные смеси, что подтверждается нашими исследованиями. Данные по минеральному составу, определенному методом РКФА [4] представлены в табл. 2.

Полученные данные наглядно демонстрируют, что глины, имеющие одинаковые цветовые характеристики, могут отличаться по минеральному составу, имеют большое количество терригенных примесей, что не может не отражаться на их качестве. Поэтому, по нашему мнению, цвет глин, и косметических препаратов изготовленных из них, не может являться характеристикой качества косметических препаратов. Поэтому перед изготовлением косметических средств из различного типа глин необходимо проводить детальное минералогическое исследование.

Таблица 2

Минеральный состав глин для косметических масок

Состав\номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
кварц	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
гематит	±	—	—	+	+	—	±	—	—	—
гетит	+	—	—	—	±	—	—	—	—	—
КПШ	±	+	+	+	—	+	±	—	+	+
кальцит	++	—	—	—	—	—	+	—	—	—
слюда	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
каолинит	±	+	+	+	+	+	±	—	++	++
монтмориллонит	++	++	++	++	++	+	++	++	±	±

Примечание. ++ — основная минеральная фаза в смеси; + минерал в смеси присутствует; ± — минерал присутствует в смеси в незначительных количествах; — — минерал в смеси отсутствует.

Литература

1. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. М.: Мир, 1965. 365 с.
 2. Геологический словарь. Т. 1. М.: Недра, 1978. 586 с.

3. Каздым А. А. Методические указания по петрографическому исследованию древней керамики. М., 2007. 50 с.
 4. Методические рекомендации НСОММИ № 68 «Экспрессный рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых минералов». М.: ВИМС, 1990. 20 с.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АПАТИТАХ

Е. А. Калиниченко¹, А. Б. Брик¹, А. М. Калиниченко¹, А. П. Клименко², А. В. Сторожук¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН, Киев; *kalinichenko@igmof.gov.ua*

² Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев

Материалы, относящиеся к структурному типу апатита, широко используются при синтезе материалов медицинского и технического назначения. Особенностью структуры апатита (общая формула $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$) является широкий изоморфизм в анионных и катионных позициях по схемам изовалентных и гетеровалентных замещений. В отдельную группу выделяют карбонатапатиты, содержащие значительные количества CO_2 одновременно с ионами F^- [1, 2]. Несмотря на многочисленные работы по изоморфным замещениям в апатите, многие вопросы в этой области остаются дискуссионными, в частности, связанные со схемами изоморфных замещений карбонатного вещества и РЗЭ.

Целью данного исследования было определение механизмов замещения и мест локализации карбонатного вещества и РЗЭ в природных и синтетических апатитах на основе данных электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР) резонанса.

В качестве объектов исследования были взяты карбонатапатиты А- и В-типов и гидроксилатапатиты (ГАП) с примесью ионов La^{3+} и Li^+ , K^+ . Карбонатапатиты В-типа (ионы CO_3^{2-} — в позициях PO_4 -тетраэдров) синтезированы по золь-гельной технологии при $T = 85$ и 95 °С (обр. 1 и 2, соответственно). Карбонатапатит А-типа (ионы CO_3^{2-} — в позициях ОН-групп) получен при прокаливании ГАП в потоке CO_2 при 1000 °С (обр. 3). Апатиты с примесью ионов Li^+ , K^+ и La^{3+} получены твердотельным синтезом при 1100 °С [3] (обр. 4—8). Образцы прогревали в интервале температур 100 — 1000 °С, после чего их облучали γ -лучами ($1.5 \cdot 10^5$ Гр). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306, а спектры ЯМР — на спектрометре *Avance 400* (Bruker) при комнатной температуре.

Наиболее интенсивные сигналы ЭПР в синтетических карбонатапатитах обусловлены радикалами CO_2^- , образующимися по схеме $\text{CO}_2 + e^- = \text{CO}_2^-$. Аксиальная компонента g -тензора этого радикала ориентирована вдоль направления О—О в молекуле CO_2 ($g_{\parallel} = 1.997$). По экспериментальным данным, количество CO_2^- -радикалов в апатитах А- (обр. 3) и В- (обр. 2) типов находится в соотношении 1:4. Термическая стабильность предцентров (молекул CO_2) выше в апатите А-типа. Можно предположить, что в этом образце две группы предцентров локализованы в разных местах: низкотемпературные предцентры (до 150 °С) — молекулы CO_2 на поверхности и вблизи поверхности кристаллов, высокотемпературные предцентры (до 900 °С) — молекулы CO_2 в позициях ОН-групп. Такое предположение основано, в частности, на том, что параметры спектра ЭПР CO_2^- — ра-

дикалов на поверхности MgO [4] и апатита А-типа близки. В апатите В-типа CO_2^- -радикалы обусловлены двумя типами молекул CO_2 , десорбирующихся при 150 и 650 °С, причем молекул первого типа существенно больше. Это указывает на то, что низкотемпературный апатит В-типа обладает большой удельной поверхностью и сорбирует значительные количества молекул CO_2 . Относительно низкая температура десорбции высокотемпературных молекул CO_2 обусловлена малыми размерами кристаллов.

Радикалы CO_3^{2-} , образующиеся по схеме $\text{CO}_3^{2-} + \gamma = \text{CO}_3^- + e^-$, присутствуют в апатитах В-типа ($g_1 = 2.0174$, $g_2 = 2.0065$, $g_3 = 2.0065$) и не обнаружены в апатите А-типа. Количество CO_3^- -радикалов в обр. 1 значительно меньше, чем CO_2^- -радикалов, и, кроме того, в 4 раза меньше, чем в обр. 2. При прогреве количество CO_3^- - и CO_2^- -радикалов менялось одинаковым образом. Можно предположить, что в апатитах В-типа существует две группы предцентров: низкой термостабильности (на поверхности кристаллов), которые распадаются в интервале температур 200 — 300 °С и высокотемпературные (в структуре в позициях ОН-групп), распадающиеся при 600 — 700 °С (обр. 1) и 500 — 600 °С (обр. 2). В обр. 1 количество обоих типов предцентров примерно одинаково, а в обр. 2 — доминируют низкотемпературные.

Радикалы CO_3^{3-} в неотожженных образцах синтетических апатитов практически не обнаруживаются из-за сильных сигналов ЭПР от CO_2^- -радикалов, величины g -факторов для них близки. Прогрев приводит к существенному уменьшению или исчезновению сигнала от CO_2^- -радикалов, и в спектре проявляются компоненты с параметрами, характерными для CO_3^{3-} -радикалов. В карбонатапатите В-типа, после прогрева при 800 °С, выявлен сигнал сложной формы, являющийся суперпозицией двух сигналов с параметрами $g_1 = 2.0042$, $g_2 = 2.0042$, $g_3 = 2.0018$ и $g_1 = 2.0037$, $g_2 = 2.0037$, $g_3 = 2.0020$, которые можно связать с двумя центрами $\text{CO}_3^{3-}(1)$ и $\text{CO}_3^{3-}(2)$, соответственно. Величины g -факторов для этого центра в природном кальците: $g_1 = 2.0037$, $g_2 = 2.0037$, $g_3 = 2.0021$. При прогреве интенсивности сигналов от CO_3^{3-} -радикалов в апатите В-типа растут: сигнал появляется при $T = 400$ и 600 °С и достигает максимума при $T = 800$ и 900 °С в обр. 1 и 2, соответственно. После отжига образцов при $T = 1000$ °С сигнал ЭПР от этих центров исчезает. Ширина сигналов ЭПР от радикалов CO_3^{3-} в природном кальците после отжига при 1000 °С меньше, чем в апатитах В-типа. Предполагается, что это связано с более низкой степенью упорядочения ближнего окружения радикалов в апатите. Эти радикалы образуются по схеме $\text{CO}_3^{2-} + e^- = \text{CO}_3^{3-}$,

причем их предцентрами являются карбонат-ионы, замещающие PO_4^{3-} тетраэдры.

Замещение ионами Li^+ , K^+ и La^{3+} в апатитах происходит по схеме $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Li}^+, \text{K}^+) + \text{La}^{3+}$. Для изучения изоморфизма по этой схеме были исследованы образцы следующего состава: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (обр. 4), $\text{Ca}^{2+}_{10-2x}\text{Li}^+_x\text{Me}^{3+}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x=0.15$ и 0.5 — обр. 5 и 6) и $\text{Ca}^{2+}_{10-2x}\text{K}^+_x\text{Me}^{3+}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x=0.15$ и 0.4 — обр. 7 и 8).

В спектре ЯМР MAS ^1H ГАП наблюдалось две компоненты, смещенных в сторону высоких частот на $\delta_1 = 79.59$ и $\delta_3 = 85.53$ м.д. (миллионных долей) относительно частоты Лармора. Такие компоненты обусловлены структурными ОН-группами и молекулами H_2O , адсорбированными на поверхности кристаллов, соответственно [5]. В спектрах ЯМР ^1H образцов при $x = 0.15$ наблюдаются хорошо разрешенные компоненты на $\delta_1 = 79.69$, $\delta_2 = 82.96$ и $\delta_3 = 84.34$ для Li- и $\delta_1 = 79.60$, $\delta_2 = 82.89$ и $\delta_3 = 84.45$ м.д. для K-содержащих апатитов. Увеличение содержания Li до $x = 0.5$ приводит к смещению всех компонент на $\delta_1 = 79.85$, $\delta_2 = 83.31$ и $\delta_3 = 84.98$, содержания K — до $x = 0.4$ — на $\delta_1 = 79.71$, $\delta_2 = 83.23$ и $\delta_3 = 84.71$. Третья компонента на δ_2 возникает в замещенных апатитах вследствие разделения компоненты на δ_3 , то есть, она обусловлена молекулами H_2O в другом химическом окружении, относительно молекул H_2O , обуславливающих компоненту на δ_2 . В отдельных РЗЭ-апатитах молекулы H_2O могут входить в структуру апатита, поэтому можно предположить, что такие молекулы проявляются в спектрах ЯМР на δ_2 , то есть, их протоны более экранированы, чем у молекул H_2O на поверхности, но меньше — чем протоны ОН-групп. Если такие молекулы заполняют вакансии ОН-групп (которые окружают три катиона), константа электронного экранирования для них будет больше, чем у молекул на поверхности, связанных с ней водородными связями. Кроме того, с увеличением x уменьшается интенсивность компоненты от ОН-групп.

Спектр ЯМР MAS ^{31}P ГАП состоит из одиночной линии, смещенной в сторону высоких частот на $\delta_2 = 53.37$ м.д. от частоты Лармора. Изоморфные замещения ионами РЗЭ обуславливают появление мультиплетных спектров ЯМР ^{31}P . При $x = 0.15$ спектры образцов Li- и K-содержащих ГАП подобны, за исключением того, что в спектре образца 5, помимо дополнительных компонент на $\delta_3 = 52.2$, $\delta_4 = 51.2$ и $\delta_5 = 50.1$ м.д. наблюдается компонента на $\delta_1 = 56.78$ м.д. Для K-ГАП при $x = 0.4$ сохраняются все четыре ком-

поненты на δ_2 — δ_5 с теми же химическими сдвигами, для Li-ГАП при $x = 0.5$ компоненты на δ_4 и δ_5 исчезают и проявляются компоненты на $\delta_1 = 60.32$, $\delta_2 = 53.59$ и $\delta_3 = 51$ м.д. Существенно изменяется соотношение интенсивностей компонент: для Li-ГАП $I_1:I_2:I_3:I_4:I_5 = 2:70:10:7:4$ при $x = 0.15$, и $I_1:I_2:I_3 = 1:20:10$ при $x = 0.5$, для K-ГАП $I_2:I_3:I_4:I_5 = 70:8:3:2$ и $20:4:3:2$, при $x = 0.15$ и 0.4 , соответственно. Таким образом, с увеличением x уменьшается доля компоненты на δ_2 , то есть, компоненты от ядер ^{31}P в окружении ионов Ca^{2+} , и растут доли дополнительных компонент, обусловленных изоморфными примесями.

Полученные результаты показывают, что в синтетических K, La-ГАП изоморфизм по рассматриваемой схеме реализуется полностью до $x = 0.4$, а в Li, La-ГАП — частично, так как уже при $x = 0.15$ возникает окружение ядер ^{31}P , которое не вписывается в эту схему. Кроме того, эти данные подтверждают существующие предположения о преимущественном замещении ионов Ca^{2+} ионами Li^+ , K^+ и La^{3+} в структурных позициях разного типа: Li, K(1) и La(2). Неполное соответствие схеме изоморфизма проявляется и в том, что количество ОН-групп с ростом x снижается. Это указывает на то, что часть ионов La^{3+} входит в структуру по схеме: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+} + \bullet_{\text{OH}}$, а появившиеся вакансии \bullet_{OH} заполняются молекулами H_2O .

Таким образом, проведенное исследование показало, что в синтетических и в природных апатитах, гетеровалентный изоморфизм в анионных и катионных позициях может заметно отличаться от общепринятых схем.

Литература

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы Т. 5. М.: Мир, 1966. 408 с.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
3. Гетман Е. И., Канюка Ю. В., Лобода С. М. и др. Изоморфное замещение кальция щелочными металлами и лантаном в синтетическом гидроксилapatite // Укр. хим. журн., 2000. Т. 68. № 6. С. 105—109.
4. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1973. 548 с.
5. Загороднюк Ю. А., Карбовский В. Л., Калиниченко Е. А., Калиниченко А. М. Структурные и фазовые соотношения в апатите кальция и стронция по данным ЯМР MAS ^{31}P , ^{19}F , ^1H // Металлофизика и новейшие технологии, 2006. Т. 28. № 10. С. 1331—1350.

ГЕНЕЗИС ЛЕЙКОКСЕНА ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

И. В. Швецова, И. В. Козырева

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kozyreva@geo.komisc.ru*

Лейкоксен — землистый агрегат вторичных Ti минералов и гидроокислов Fe, образующих псевдоморфозы по ильмениту, сфену, титаномагнетиту [1, с. 389]; продукты изменения ильменита или смесь титанита и анатаза [6, с. 196]. Минералогические исследования лейкоксена и сопутствующих ему минералов имеют важное генетическое значение для реконструкции минеральных и геологических процессов и для развития представлений об общих закономерностях химического изменения минералов и генезиса минеральных агрегатов. Известно, что природа лейкоксена в породах, измененных выветриванием, гидротермальной проработкой или метаморфическими процессами, не может быть определена однозначно. С целью установления генезиса нами было проведено исследование лейкоксена, широко распространенного в метаморфических породах Приполярного Урала. Ранее в этом регионе лейкоксен изучался Я. Э. Юдовичем и др. [2] в породах, развитых в области межформационного контакта рифей-вендского комплекса уралит и палеозойского комплекса уралит, а также Л. И. Ефановой и Н. В. Повонской [3] в гравелитах и песчаниках алькесвожской толщи (C_3-O_1al), для которой характерно присутствие метаморфизованных продуктов ближнего переотложения древней коры выветривания доуралид. В связи с тем, что алькесвожская толща вмещает проявления с высокими содержаниями золота, то лейкоксен вызывает интерес как минерал, сопутствующий золоту. Л. И. Ефановой и Н. В. Повонской было выделено два морфотипа лейкоксена. Кластогенный лейкоксен-1 представлен окатанными зернами серой, желтой и коричневой окраски. Новообразованный лейкоксен-2 (названный ими «рыжий») встречается в виде зерен с кристаллографическими очертаниями и зерен, раскристаллизованных в видимый рутил. Последний морфотип сопутствует золотому оруденению. По данным [3], содержание лейкоксена изменяется от знаковых количеств до 1 г/т в породах фундамента и от 1 до 150 г/т в породах алькесвожской толщи, иногда достигая в гравелитах 400 г/т.

Нами лейкоксен изучался в апоориолитовых и апобазитовых сланцах и в терригенных отложениях алькесвожской толщи (C_3-O_1al). В этих породах лейкоксен представлен зернами скрыто- и микрокристаллического строения. Зерна имеют плоскоудлиненный изометрический облик, иногда с кристаллографическими очертаниями. Изучение особенностей формы, окраски, кристалличности зерен, а также химического состава привело к выводу о наличии трех генетических разновидностей лейкоксена:

1) лейкоксен псевдоморфный по ильмениту — апоильменитовый;

2) лейкоксен псевдоморфный по сфену — апосфеновый;

3) метаморфогенный новообразованный лейкоксен.

Лейкоксен псевдоморфный по ильмениту — апоильменитовый

Лейкоксен этого типа характеризуется тем, что его зерна имеют кристаллографические очертания, свойственные ильмениту: таблитчатые и ромбоэдрические кристаллы (рис. 1). Окраска их обычно жел-

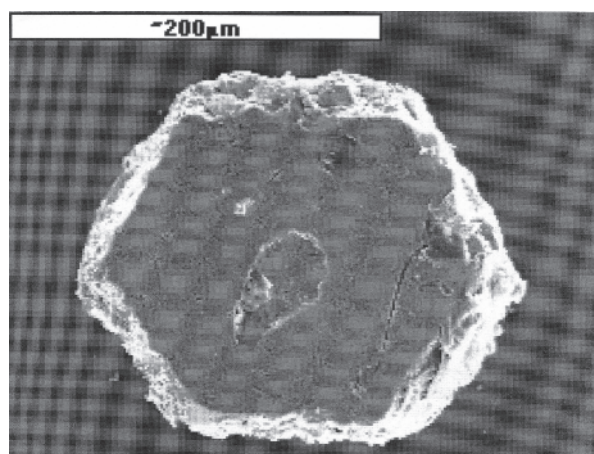


Рис. 1. Псевдоморфоза лейкоксена по шестигранному кристаллу ильменита

тая, но встречаются зерна коричневого и черного цвета в зависимости от степени измененности ильменита. Таким образом, имеются переходные разности от ильменита к лейкоксену, на основании чего обычно строятся классификации лейкоксена [3]. Минеральный состав апоильменитового лейкоксена — рутиловый. Микронзондовые анализы, выполненные на единичных зернах этого лейкоксена (таблица), показали присутствие, помимо TiO_2 (от 73.11 до 93.19 %), незначительных количеств Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , относимых к включениям кварца, слюды, остаточного гематита, и Nb_2O_5 и V_2O_5 , как компонентов, унаследованных от ильменита. Апоильменитовый лейкоксен в процессе переотложения в гравелитах и песчаниках окатывался и частично терял кристаллографические очертания. Изменения в его внешний облик вносят также сагенитовые сростки рутила, образующиеся на поверхности, в результате чего зерна приобретают красноватый оттенок (рис. 2).

Лейкоксен псевдоморфный по сфену — апосфеновый

Апосфеновый лейкоксен обнаружен нами в апоориолитовых сланцах и сланцах алькесвожской тол-

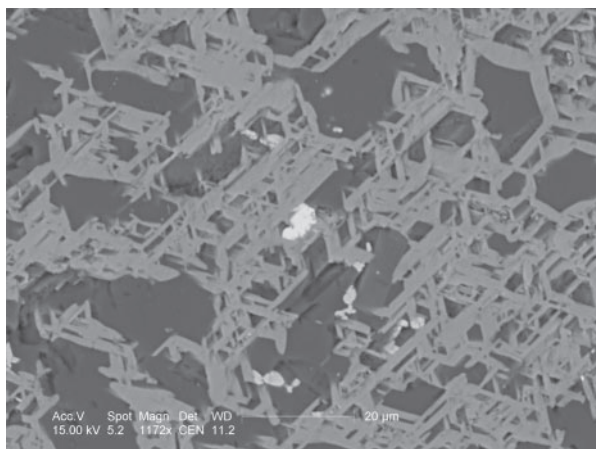


Рис. 2. Сагенитовые сростки рутила на поверхности кристалла лейкоксена

щи и представлен изометричными, чаще всего плоскими зернами, изредка — сферолитами размером в десятые доли мм. Окраска их серая, желтая, иногда с розовым оттенком. Плоские зерна лейкоксена являются, по-видимому, псевдоморфозами по уплощенным клиновидным кристаллам сфена. Апосфеновый лейкоксен имеет скрытокристаллическое строение и рутиловый состав. Источником сфена могли быть как измененные риолиты, так и измененные базиты. Апосфеновый лейкоксен, встреченный в алькесвожских гравелитах и песчаниках, в результате переотложения теряет свою специфическую форму и становится неотличимым от других своих генетических разновидностей.

Метаморфогенный лейкоксен новообразованный лейкоксен

Метаморфогенный лейкоксен встречен нами в апориолитовых сланцах и в породах алькесвожской толщи. Он имеет вид плоскоудлиненных зерен желтой или серой окраски, для него характерен рутиловый состав и часто обнаруживается лишь с помощью рентгенометрического анализа. По форме выделений и скрытокристаллическому строению этот тип лейкоксена подобен метаморфогенному монациту-1, опи-

санному нами в этих же породах [2]. Монацит-1 встречается в виде плоскоудлиненных зерен, трудно отличимых от обломков вмещающих сланцев. Эти зерна представляют собой метаморфогенные стяжения, располагающиеся параллельно сланцеватости пород. По-видимому, природа метаморфогенного лейкоксена и монацита-1 одинакова. Такой точки зрения на происхождение лейкоксена в метаморфических сланцах Тимана придерживался О. С. Кочетков [5]. Микрондовы анализы единичных зерен метаморфогенного лейкоксена выявили различия в содержаниях некоторых элементов. Состав этого лейкоксена характеризуется высоким содержанием TiO_2 (96.83—97.62 %) и наличием примесей V_2O_5 и Cr_2O_3 (см. таблицу). В отличие от апоильменитового лейкоксена в метаморфогенной разновидности этого минерала отсутствует примесь Nb_2O_5 . Первоначальная концентрация титана происходила, по-видимому, в древних корках выветривания по породам рифей-вендского фундамента. Титан высвобождался при разложении титансодержащих силикатов (амфибол, биотит) и, возможно, сфена и ильменита, образуя коллоидные соединения, которые при метаморфизме раскристаллизовывались с формированием титанистых минералов.

Таким образом, в метаморфических сланцах и породах алькесвожской толщи нами выявлено три генетических разновидности лейкоксена: две — псевдоморфные — по ильмениту и сфену и одна — метаморфогенная новообразованная. Выделить последнюю удалось только в метаморфических сланцах, поскольку в терригенных породах указанные разновидности трудноразличимы. Преобразование ильменита и сфена, т.е. их лейкоксенизация, происходило, скорее всего, в древних корках выветривания по субстрату вулканитов саблегорской свиты (породам фундамента). Концентрация титансодержащих продуктов выветривания привела к формированию метаморфогенного лейкоксена. Химический состав всех разновидностей лейкоксена — рутиловый (известно, что рутил является самой устойчивой в природе модификацией двуокиси титана). В терригенных породах — гравелитах, песчаниках — в результате окатывания

Химический состав лейкоксена

Компонент	Псевдоморфный по ильмениту			Метаморфогенный		
	310025	310509	310702	310949	310908	310925
SiO_2	3.46	1.63	2.89	0.22	0.16	0.25
TiO_2	83.64	93.19	73.11	96.83	97.62	97.45
Al_2O_3	3.39	0.40	2.13			
Fe_2O_3	6.61	5.03	8.87	0.63	0.73	0.54
Nb_2O_5	2.10	0.93	1.72			
V_2O_5	0.98		0.76	1.23	0.98	1.00
Cr_2O_3					0.01	0.14
Ni_2O_3				0.14	0.10	0.09
MnO_2				0.12	0.12	

Примечание. Анализ состава минерала выполнен на волновом сканирующем микроскопе JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link. Оператор В. Н. Филиппов.

форма зерен разных типов лейкоксена становится похожей, однако по сохранившимся реликтовым формам все же можно определять источник лейкоксенового материала. Заслуживает внимания указание Л. И. Ефановой и Н. В. Повонской на то, что так называемый «рыжий» лейкоксен является спутником золота в стратиформных пластах алькесвожской толщи [3]. Спутниками золота здесь являются также фуксит, агрегатно-микрористаллические монацит-1 и ксенотим-1. Ими описаны также случаи прорастания лейкоксена золотом и гематитизации зерен лейкоксена. По данным Л. И. Ефановой и Я. Э. Юдовича [2, с. 285—292], концентрации золота в алькесвожской толще обязаны процессам последовательно наложенного герцинского дислокационного метаморфизма и щелочной гидротермальной проработки на стратиформные концентрации золота типа древних россыпей. С. К. Кузнецов с соавторами [4] считают, что золото в алькесвожской толще связано с процессами гидротермально-метасоматического изменения с привнесением щелочных флюидов. Мы согласны с указанными авторами в том, что высокая степень раскristализации лейкоксена связана с гидротермально-метасоматическими процессами. Кроме того, полагаем,

что процессы лейкоксенизации и последующей раскristализации привели к тому, что лейкоксены трех разновидностей стали неразличимы в терригенных породах алькесвожской толщи.

Литература

1. Геологический словарь. М.: Недра, 1978.
2. Геохимия древних толщ Севера Урала / Отв. ред. академик Н. П. Юшкин. Ред.-сост. Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. Сыктывкар: Геопринт, 2002. 333 с.
3. Ефанова Л. И., Повонская Н. В. Минералогические особенности и золотоносность базальной части разреза уралид хребта Малдынырд (Приполярный Урал) // Сыктывкарский минералогический сборник. № 28. Сыктывкар, 1999. С. 155—164.
4. Золото коренных проявлений в Кожымском районе Приполярного Урала / С. К. Кузнецов, М. Б. Тарбаев, Л. И. Ефанова, Г. В. Чупров. Сыктывкарский минералогический сборник № 31. Сыктывкар, 2001. С. 116—133. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 109).
5. Кочетков О. С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, 1967. 121 с.
6. Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008. 556 с.

ОСОБЕННОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ ГИГАНТОЗЕРНИСТОГО КВАРЦА ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА ДЛЯ НАПЛАВА СТЕКЛА

Е. Н. Котова, С. Н. Шанина, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; enkotova@geo.komisc.ru

На Приполярном Урале имеются значительные запасы гигантозернистого жильного кварца, перспективного для использования в оптической и электронной промышленности. В последнее время обострилась проблема получения особо чистых кварцевых концентратов для наплава стекла [2, 3]. Важнейшим критерием их качества является содержание элементов-примесей, которые могут находиться как в структурной, так и не структурной формах. Промышленное использование гигантозернистого слабопрозрачного кварца обычно осложняется наличием довольно большого количества газово-жидких включений и требует подбора соответствующих технологий обогащения. Исходный кварц предварительно измельчают, промывают, затем путем флотации, магнитной или электростатической сепарации очищают от минеральных примесей. Эффективным способом удаления примесей является вариативная химическая обработка кварца (кислотное травление, горячее хлорирование). При кислотном травлении обычно применяется HF, но может быть использована и комбинация нескольких кислот (HF, HCl, HNO₃).

Нами проведено газохроматографическое и электронно-микроскопическое изучение крупки ги-

гантотернистого слабопрозрачного кварца месторождения Желанное, получены данные о содержании элементов-примесей. Последовательно анализировалась исходная крупка кварца 0.1–0.3 мм, подвергнутая магнитной сепарации (выполнена для удаления внесенных в процессе дробления магнитных частиц), крупка кварца обработанная плавиковой кислотой и крупка, для которой применено горячее хлорирование.

Суммарное содержание примесей в исходном кварце после магнитной сепарации по данным химического анализа составляет 44 ppm (табл. 1). Основная доля примесей приходится на алюминий (18 ppm), железо (12 ppm), натрий (7.8 ppm), калий (2.6 ppm), кальций (1.6 ppm). В незначительном количестве (<1 ppm) присутствуют литий, титан, магний, марганец, медь, никель, хром, фосфор, бром и цирконий. Электронно-микроскопическое изучение зерен показало, что с поверхности они сплошь усеяны мельчайшей крошкой. Так выглядит обычно рассеявшийся сухой остаток после вскрытия большого количества жидких и газово-жидких включений [1]. Вероятно, при измельчении кварца происходило растрескивание включений вдоль сколов и рассеива-

Таблица 1

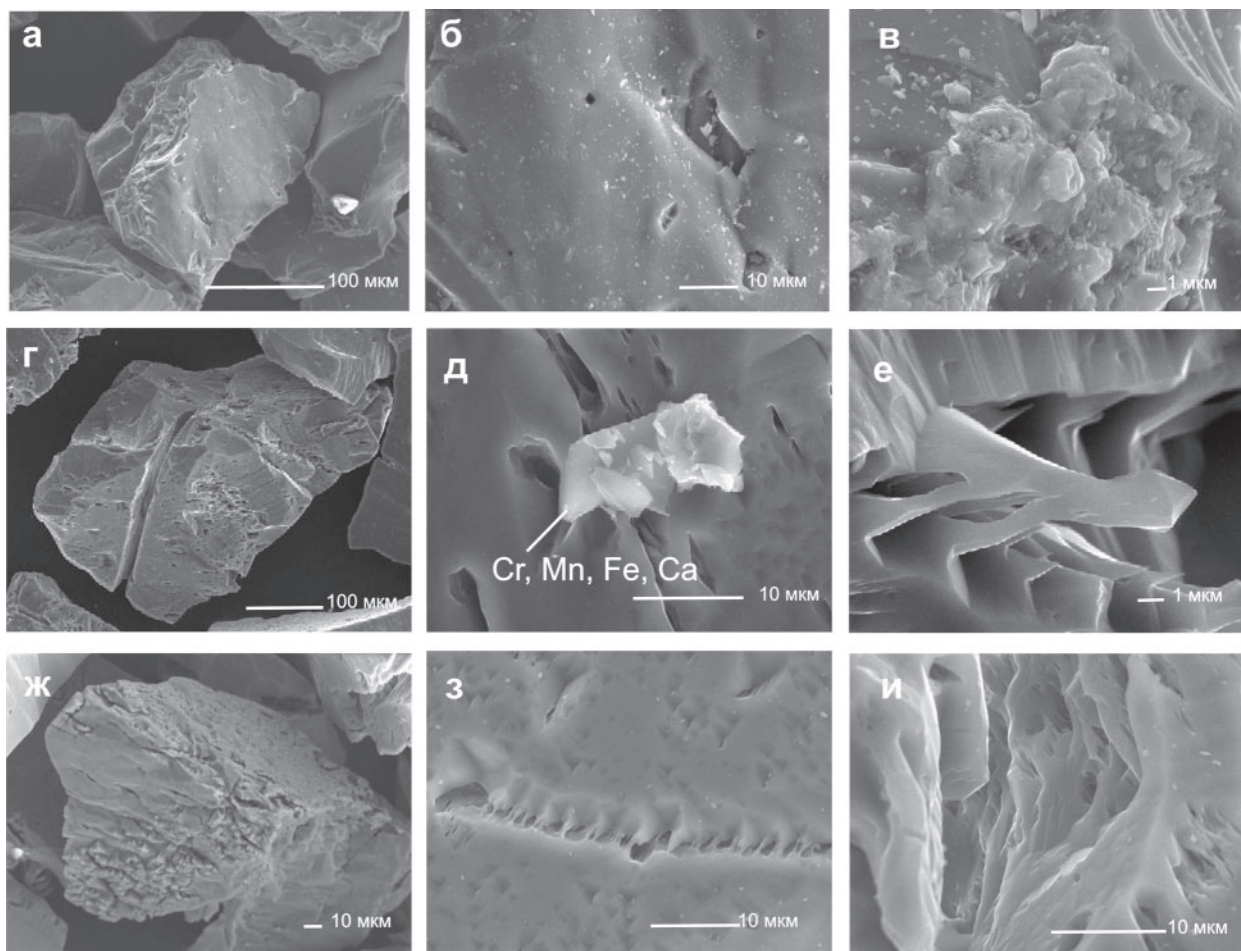
Содержание элементов примесей в гигантозернистом слабопрозрачном кварце месторождения Желанное на разных стадиях обогащения, ppm

Этап обработки	Al	Fe	Na	K	Li	Ti	Zr	Ca	Mg	Cr	Mn	Cu	Ni	P	B	Σ
Исходный, после МС	18	12.0	7.8	2.6	0.6	0.5	<0.1	1.6	0.2	0.1	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.2	44
После HF	14	0.15	4.5	1.5	0.5	0.6	<0.1	0.6	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1	Н.о.	22
После горячего хлорирования	14	0.11	0.1	0.1	0.2	0.4	<0.1	0.2	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1	Н.о.	15

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории «Анзаплан» (Германия). Параметры обработки: МС — магнитная сепарация; HF — обработка раствором плавиковой кислоты, горячее хлорирование — прогрев крупки до 1000 °С в 25 % растворе HCl.

ние содержимого по поверхности зерен. Сами зерна имеют относительно изометричную форму, без четких граней, местами с сильно шероховатой поверхностью (см. рисунок, а). Наблюдаются множественные следы от вскрытых газовых включений (см. рисунок, б), а также большое количество однообразных железосодержащих насыщенных водой фаз гелеподобной структуры (см. рисунок, в). Данные газовой хроматографии свидетельствуют о преобладании в составе газовой фазы, выделяющейся при нагревании кварца паров H₂O и незначительном количестве CO₂ и CO (табл. 2).

В результате низкотемпературной (95 °С) обработки кварца 26 % раствором HF суммарное содержание примесей в кварце снижается в два раза (до 22 ppm). Кардинально уменьшается количество железа (до 0.15 ppm), сокращается количество натрия, калия и кальция, а также других элементов. По данным электронной микроскопии поверхность обработанных HF зерен сильно протравлена, содержит множественные следы растворения от высвободившихся крупных пластинчатых и мелких включений (см. рисунок, г, е). Крайне редко, на поверхности зерен встречаются включения сложного состава (см. рису-



Электронно-микроскопические изображения гигантозернистого слабопрозрачного кварца месторождения Желанное: а—в — крупка кварца до кислотной обработки; г—е — крупка кварца после обработки HF (26 % р-р, 95 °С); ж—и — крупка кварца после обработки горячим хлорированием (25 % р-р HCl, 1000 °С)

Таблица 2

Состав газовой фазы, выделившейся из гигантозернистого слабопрозрачного кварца месторождения Желанноепри нагревании до 1000 °С на разных стадиях обогащения, ppm

Этап обработки кварца	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	H ₂	Σ
Исходный, после МС	252	3.5	0.3	0	0	256
После HF	219	1.6	0.3	0	0	221
После горячего хлорирования	19	0.2	0.2	0	0	19.4

Примечание. Анализы выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на газовом хроматографе «Цвет-800», навеска кварца 500 мг.

нок, д). Существенных изменений в содержании выделяющихся из обработанного плавиковой кислотой кварца газов нами не прослежено. Количество выделившихся паров H₂O на 13 % меньше чем в исходном кварце, CO₂ — меньше вдвое, CO — неизменно. Вероятно, при такой обработке растворяются в основном твердые включения, расположенные по трещинам зерен, приповерхностные пленочные включения, в то время как газовой-жидкие включения расположенные глубже, остаются невскрытыми.

Процедура горячего хлорирования ведет к снижению суммарной концентрации элементов-примесей в кварце по отношению к исходному приблизительно в три раза (до 15 ppm). В данном случае наблюдается эффект резкого уменьшения содержания не только железа, но и натрия, калия, кальция и даже лития. При электронно-микроскопическом изучении обнаружено, что поверхности зерен после горячего хлорирования протравлены гораздо сильнее, чем после обработки плавиковой кислотой, гладкие грани почти отсутствуют (см. рисунок, ж). Наблюдаются множественные следы от высвободившихся крупных и мелких твердых включений, а так же газовой-жидких включений, образующих длинные цепочки вдоль ослабленных плоскостей индивидов (см. рисунок, з). Встречаются зерна очень глубоко протравленные (до 2–5 мкм), с образованием тонких кварцевых стенок-перегородок (см. рисунок, и). Очень часто ямки травления на поверхности имеют пирамидальную форму, образуя регулярность в расположении. Отмечено также, что такие пирамидальные следы распростра-

няются не по всем плоскостям зерен, а лишь в определенных направлениях, что указывает, скорее всего, на их связь не с высвобождением включений, а с особенностями строения кварца. Микроминеральных включений в кварце, обработанном горячим хлорированием, нами обнаружено не было. Содержание газовой фазы, выделенной при нагревании кварца после горячего хлорирования снижается с 256 до 19.4 ppm, из которых 19 ppm — составляют пары воды.

Таким образом, глубокое обогащение гигантозернистого слабопрозрачного жильного кварца ведет к значительному снижению элементов-примесей и повышению качества сырья.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (09-05-98809-р_север_a).

Литература

1. Балакирев В. Г., Мельников Е. П. Электронно-микроскопическая фрактография кварца / Мин-во геол. СССР, ВНИИСИМС. М.: Недр, 1991. 120 с.
2. Кузнецов С. К., Юханов П. П., Лютоев В. П., Котова Е. Н., Шанина С. Н. Особо чистое кварцевое сырье севера Урала и Пай-Хоя // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XV геологического съезда Республики Коми. Т. 1. Сыктывкар, Геопринт, 2009. С. 209—211.
3. Серых Н. М., Борисов Н. М., Гулин Е. Н., Кайряк А. Д. О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр, 2003. № 1. С. 17—20.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОКСИТОВ И КАОЛИНИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *chemicalpasha@mail.ru*

В современной технике неуклонно возрастает роль пористых проницаемых материалов как фильтрующих элементов для разделения различных сред, в том числе и материалов с микронной пористостью, применяемых в качестве селективных мембранных материалов. Мембраны, сорбенты и катализаторы являются наукоемкой продукцией межотраслевого применения, без которого невозможно прорывное развитие базовых и высоко технологичных секторов экономики, а также эффективное решение важных задач социальной сферы и проблем экологии. Мембранные процессы ультрафильтрации и нанофильтрации привлекают внимание специалистов благодаря своей «универсальности» — возможности одновременного удаления ряда загрязнений различной природы: биологических (бактерий и вирусов), органических (гуминовых кислот и др.), коллоидных, взвешенных, а также растворимых в ионном виде. Различия в мембранных процессах состоят в уровне очистки воды, зависящем от размера пор мембран. Технология нанофильтрации известна достаточно давно и уже начинает применяться в питьевом водоснабжении благодаря эффективному снижению органических соединений (цветности, летучих хлорорганических соединений), а также жесткости и железа. Метод нанофильтрации уже широко применяется для очистки поверхностных и подземных вод, в том числе и на крупных городских сооружениях (например, на станциях в Париже и Нидерландах).

Мембраны могут быть изготовлены из металлических, керамических и полимерных материалов. В настоящее время наиболее распространены полимерные мембраны на основе целлюлозы и ее эфиров, полиамидов, полисульфонов, полиолефинов и большинства других известных полимеров [1]. Основным недостатком полимерных мембран является узкий температурный интервал их существования.

Более высокую температуру фильтруемых веществ способны выдержать керамические мембранные материалы, которые получают обычно компактированием монофракционных порошков [2] или золь-гель методом [3].

В отличие от гибких полимерных мембран керамические мембраны чаще всего получают двухслойными (асимметричными, композиционными): мембранный слой закрепляют на пористом проницаемом керамическом носителе с размером пор 1—100 мкм. К недостаткам таких керамических мембранных материалов относятся прежде всего: трудность получения узкого распределения пор по размерам (при компактировании монофракционных

порошков) и изменение характеристик при температурах свыше 500—700 °С (при получении мембран по золь-гель методу).

Формирование керамической мембраны из порошковых компонентов осложняется трудностями в получении бездефектной однородной пористой

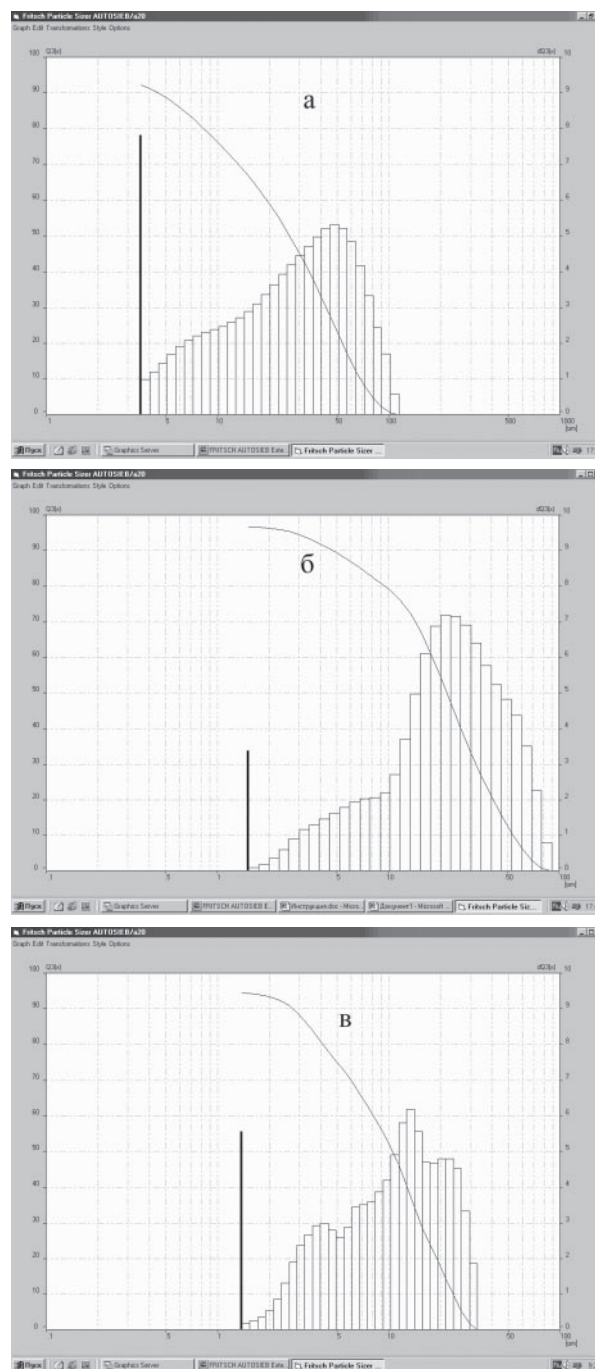


Рис. 1. Результаты определения средних размеров частиц в шихте: а — до помола, б — 2 часа обработки в коллоидной мельнице, в — 9 часов обработки в коллоидной мельнице

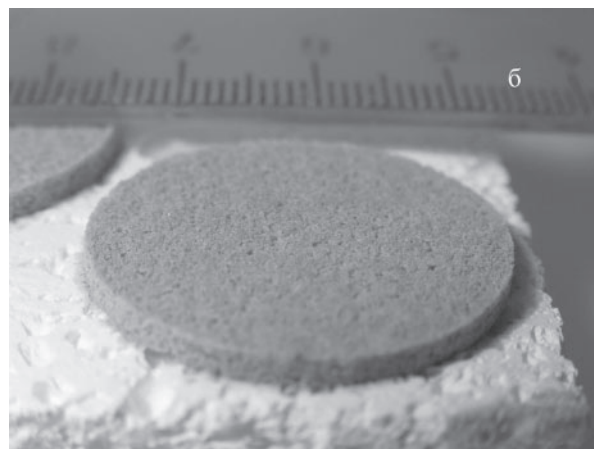
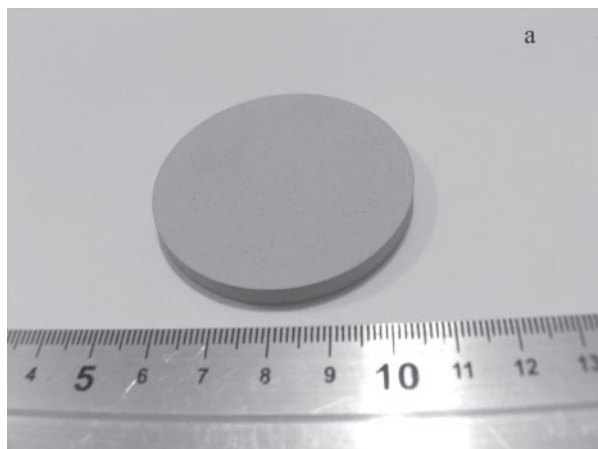


Рис. 2. Керамические подложки на основе бокситов (а) и каолинов (б)

структуры слоя. Мембранное покрытие часто поражается микротрещинами за счет усадки при сушке и спекании.

В ходе данной работы были получены керамические микропористые подложки на основе природного сырья Республики Коми. Синтезированы селективные слои, как структурные элементы ультра- и нанофильтрационных мембран, на основе оксида алюминия. Полученные слои нанесены на микропористые подложки.

При формировании подложки в качестве сырьевых материалов использовали каолинит, боксит, глинозем, тальк, кварцевый песок и карбонат кальция. Шихту перед прессованием предварительно подвергали помолу до среднего размера частиц порядка 10 мкм на коллоидной мельнице. Время помола подбирали экспериментально, средний размер частиц определяли на седиграфе Fritsch Particle Sizer (рис. 1).

Готовили смеси компонентов следующего состава: Шихта 1: каолинит; тальк; глинозем; кварцевый песок (состав шихты рассчитан с учетом максимального приближения к составу стехиометрического кордиерита); Шихта 2: каолинит; тальк глинозем; кварцевый песок, карбонат кальция; Шихта 3: боксит; тальк; глинозем; кварцевый песок, карбонат кальция. Шихту прессовали в таблетки методом полусухого прессования при давлении 70 МПа и спекали при тем-

пературе 1300—1370 °С. Спеченная проницаемая кордиеритовая подложка имела следующие характеристики: пористость 41—43 %, размер пор 10—50 мкм (рис. 2).

Нанесение наноразмерных частиц на керамическую подложку осуществлялось двумя способами. Во-первых, наносили золь оксида алюминия с размерами частиц 10—20 нм. Систему высушивали и проводили термообработку для удаления растворителя и спекания наноразмерных частиц. Во-вторых, готовили композицию на основе водорастворимых полимеров и наноразмерных частиц оксида алюминия, полученную композицию наносили на керамическую подложку и проводили термообработку для удаления полимера и спекания наночастиц.

Литература

1. Шапошник В. А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский образовательный журнал, 1999. № 9. С. 27—32.
2. Комоликов Ю. И., Благинина Л. А. Технология керамических микро- и ультрафильтрационных мембран // Огнеупоры и техническая керамика, 2002. № 5. С. 20—28.
3. Медведкова Н. Г., Назаров В. В. Золь-гель процесс получения селективных слоев керамических ультрафильтрационных мембран на основе диоксида титана // Стекло и керамика, 1996. № 4. С. 20—22.

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ТИМНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ ОПТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ

С. К. Кузнецов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kuznetsov@geo.komisc.ru

На севере Урала и Пай-Хое давно известны месторождения флюорита, высококачественного жильного кварца и горного хрусталя. В ходе их поисков, разведки и освоения выполнен большой объем геолого-разведочных и научно-исследовательских работ, долгие годы осуществлялись поставки сырья для оптики и электроники. В последнее время становится очевидной необходимость восстановления и развития высокотехнологичных отраслей промышленности. В связи с этим большое значение имеет их сырьевое обеспечение, вовлечение в эксплуатацию уже разведанных месторождений, расширение направлений использования сырья, разработка эффективных способов его обогащения, поиск новых месторождений и новых видов сырья.

Флюорит. В рассматриваемом регионе месторождения и проявления флюорита находятся преимущественно на Пай-Хое в пределах Амдерминского района, который наряду с другими районами входит в состав Уральско-Новоземельской флюоритоносной провинции [4, 5 и др.]. Наиболее крупным и хорошо изученным является Амдерминское месторождение. Флюорит этого месторождения по технологическим свойствам отвечает требованиям, предъявляемым металлургической, цементной, химической отраслями промышленности. Чрезвычайно важной особенностью флюорита Амдерминского месторождения является повышенная химическая чистота, что позволяет использовать его в качестве шихты для синтеза искусственных оптических монокристаллов. В последние годы ОАО «Северкварцсамоцветы» проведены геологические работы, в результате которых получен значительный прирост запасов высококачественного флюорита (гряда Беляева). Кроме Амдерминского месторождения в число перспективных входит Буреданское месторождение.

Жильный кварц и горный хрусталь относятся к важнейшим полезным ископаемым Урала и служат сырьем для плавки стекла, синтеза монокристаллов, которые, в свою очередь, широко используются в оптике и электронике [1—3 и др.]. В нашем регионе кварцевожильно-хрусталеносные проявления известны в районе Мань-Хамбо, в Манитаньрдском районе, на Пай-Хое и Новой Земле. Основные месторождения сосредоточены в пределах Приполярноуральской провинции. Жильный кварц и горный хрусталь данной провинции неоднородны по текстуре, структуре, содержанию элементов-примесей и другим особенностям, определяющим качество сырья. Наиболее широко развиты жилы, сложенные гигантозернистым молочно-белым, слабопрозрачным кварцем. В основной массе такого кварца часто наблюдаются

участки совершенно прозрачного кварца. В пределах Пуйвинско-Игшорской зоны в сланцах пуйвинской свиты среднего рифея часто встречаются жилы почти полностью состоящие из прозрачного (стекловидного) кварца. Для высоко метаморфизованного няртинского комплекса нижнего протерозоя характерны жилы гранулированного кварца.

К важнейшим месторождениям и проявлениям Приполярноуральской провинции относятся Желанное, Додо, Пуйва, Пелингичей, Сураиз. Гранитное, Пирамида, Омега-Шор и др. В ходе ранее проведенных геологоразведочных работ оценены запасы прозрачного жильного кварца, горного хрусталя и пьезооптического кварца. Основной объем запасов прозрачного кварца сосредоточен на месторождении Желанном. Мощность кварцевых жил достигает нескольких десятков метров. Жильный кварц преимущественно слабопрозрачный и соответствует 3 сорту плавочного сырья. Выход кварца высших сортов относительно небольшой.

В настоящее время различными производственными предприятиями ведутся геологические и добычные работы на месторождениях Желанном, Додо, Пуйва. Основные проблемы связаны с существенным сокращением внутреннего спроса на сырье и сложностью получения высококачественных кварцевых концентратов, соответствующих мировым стандартам.

В последние годы в рамках федерального проекта ФГУП Центркварц нами проведена переоценка разведанных месторождений на особо чистое кварцевое сырье и выполнены некоторые минералогические исследования. К числу наиболее перспективных месторождений относятся Желанное, Додо, Нижний Кефтальк, Стекланные поля, Хусь-Ойка. На всех этих месторождениях имеются высококачественное сырье, представленное, прежде всего, прозрачными разновидностями кварца. Вместе с этим оконтурить блоки такого сырья в пределах жильных тел пока не удается.

В таблице приведены данные о содержании элементов-примесей в основных типах жильного кварца Приполярноуральской провинции (гигантозернистом слабопрозрачном и прозрачном, гранулированном, первично мелкозернистом, горном хрустале), уже обсуждавшиеся нами ранее [1]. Сначала анализировались пробы исходного кварца, а затем те же пробы кварца после магнитной сепарации и кислотной обработки. Как видно, в исходном кварце содержание примесей сильно варьирует. Наиболее загрязненным является первично мелкозернистый кварц, в котором в большом количестве присутствуют различ-

Изменение химического состава основных типов приполярноуральского кварца на разных стадиях обогащения, ppm

	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ti	Zr
2215	23	0.27	3.66	0.12	1.3	141	4.4	0.97	0.31	1.06	16	0.63	0.02
3095	23	0.15	1.03	0.19	1.1	187	1.2	1.31	0.21	1.32	4.1	0.77	0.02
3105	25	0.17	6.2	0.14	1.40	132	5.41	0.26	2.4	1.0	1.5	1.1	0.04
2234	16	0.1	2.44	0.16	1.58	172	0.58	1.81	0.30	1.31	1.6	0.45	0.01
3102	39	0.13	6	0.19	154	197	9.5	1.33	3	1.91	3.1	1.7	0.06
24/86	195	0.84	2620	0.84	2.94	872	158	0.3	46	75	435	96	0.76
2215	18	0.15	0.61	0	0.01	0.17	2.01	0.81	0.06	0.03	6.11	0.45	0
3095	13	0.09	0.01	0.01	0	0.13	0.26	1.23	0	0	2.57	0.54	0
3105	5.2	0.14	0.62	0	0	0.16	0.57	0.19	0.12	0.01	0.31	0.62	0
2234	9.8	0.04	0.14	0.01	0.01	0.1	0.02	1.58	0.03	0	0.09	0.36	0
3102	10	0.09	0.02	0	0	0.02	0.07	1.18	0	0	0.54	0.64	0
24/86	16	0.12	15	0.01	0.15	7.6	3.0	0.17	1.32	0.47	1.7	1.3	0.04

Примечание. Характеристика кварца: 2215 — гигантозернистый слабопрозрачный (м-е Желанное); 3095 — прозрачный реликтовый (м-е Желанное); 3105 — гранулированный (проявление Нижнениколайшор); 2234 — горный хрусталь (м-е Желанное); 3102 — стекловидный (уч. Игшор-Николайшор); 24/86а — первично мелкозернистый (Верхнекожымский район). Обогащение кварцевой крупки и ICP-OES анализ элементов-примесей проведены в ОАО «Полярный кварц». Параметры кислотной обработки: HF 26 %, 95 °C, 1 час + промывка в дистиллированной воде + HF 26 %, 95 °C, 1 час.

ные минеральные примеси, в частности, слюды, карбонаты, гематит. Высокое содержание натрия в слабопрозрачном гигантозернистом кварце в значительной мере обусловлено наличием газовой-жидких включений. Пробы всех типов кварца обогащены железом в связи с получением крупки в металлических дробилках и др. После магнитной сепарации и кислотной обработки содержание элементов-примесей в кварце сильно понижается вследствие удаления минеральных примесей, наклепа, примазок, частичного вскрытия газовой-жидких включений. Интересно поведение лития, содержание которого в кварце почти не изменяется. Вероятно, практически весь литий находится в кристаллической структуре. После обработки наиболее чистым является гранулированный кварц. Для получения особо чистых кварцевых концентратов на основе гигантозернистого слабопрозрачного кварца необходимо его более глубокое обогащение с удалением газовой-жидких включений.

Тимано-Североуральский регион был и остается одним из важнейших регионов России в отношении флюорита, жильного кварца и горного хрусталя. Подготовлены значительные запасы высококачественного сырья, имеются возможности их прироста. Вместе с этим, существуют проблемы востребованности сырья, рентабельности и конкурентоспособности горнорудных предприятий. Решение этих проблем зависит не только от бизнеса и сложившейся рыночной конъюнктуры, но и от государственных

структур, действительной реализации планов развития отечественной высокотехнологичной промышленности.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (09-05-98809-р_север_а) и научной школы НШ-7198.2010.5, проекта ОНЗ РАН «Металлогения и минералогические критерии...».

Литература

- Кузнецов С. К., Юхтанов П. П., Лютов В. П., Котова Е. Н., Шанина С. Н. Особо чистое кварцевое сырье севера Урала и Пай-Хоя // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Материалы XV геологического съезда Республики Коми. Т. 1. Сыктывкар, Геопринт, 2009. С. 209—211.
- Мусафронов В. М., Серых Н. М. Сырьевая база природного особо чистого кварца // Минеральные ресурсы России, 1997. № 2. С. 7—12.
- Серых Н. М., Борисов Л. А., Гулин Е. Н., Кайряк А. Д. О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр, 2003. № 1. С. 17—20.
- Юшкин Н. П., Волкова Н. В., Кунц А. Ф. Флюорит Уральско-Новоземельской провинции и проблемы его использования. Сыктывкар, 1977. 48 с. (Сер. препринтов «Научные рекомендации — народному хозяйству», вып. 12).
- Юшкин Н. П., Ромашкин Ю. Н., Маркова Г. А. Уральско-Новоземельская флюоритоносная провинция. Л.: Наука, 1982. 220 с.

ПРЕДПОСЫЛКИ ФОРМИРОВАНИЯ ГОРНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ КЛАСТЕРОВ В ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ И РАЗВИТИЕ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Д. С. Кузнецов

ИСЭиЭПС Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В последние годы ведется широкая дискуссия об особенностях территориальной организации горно-рудной промышленности, в том числе о формировании кластеров. Термин «кластер» применительно к анализу экономической структуры регионов предложен М. Портером [8 и др.]. Им введены понятия «промышленный кластер», «региональный кластер», «отраслевой кластер» и др. Основу кластера составляет наличие определенных взаимосвязей между входящими в его состав фирмами. Наличие кластеров или географически сконцентрированных взаимосвязанных видов хозяйственной деятельности является одной из характерных черт современных региональных экономик. Имеется целый ряд работ российских и зарубежных специалистов, посвященных общим и частным проблемам экономической кластеризации различных регионов [1, 4—7, 9—11 и др.]. Кластеры могут отличаться друг от друга по географическому масштабу, способу возникновения, структуре, степени развития, характеру производственных связей и др. В частности, по масштабу кластеры делятся на точечно-очаговые, локальные, региональные, межрегиональные и транснациональные. По виду интеграции входящих в состав кластера фирм они могут быть вертикально или горизонтально интегрированными, а также комбинированными. Организационно-правовую основу кластеров составляют корпорации, синдикаты, холдинги, фирмы, комбинаты и др.

По сути, региональные экономические кластеры являются родственными по отношению к территориально-промышленным комплексам (ТПК). Под ТПК понимается экономически взаимообусловленное сочетание предприятий в пределах определенных территорий (регион, республика, район и др.). По производственной специализации ТПК разделяются на отраслевые (металлургические, топливно-энергетические, лесопромышленные и др.) и многоотраслевые. Таким образом, и кластеры, и ТПК представляют собой отраслевую и географическую концентрацию предприятий, посредством которой достигается определенный экономический эффект. Тем не менее, отмечается существование некоторых отличий кластеров от ТПК. Кластеры характерны для условий рыночной экономики, складываются естественным образом и при наличии базовых предприятий не являются территориально замкнутыми. При этом, существующие ТПК можно рассматривать в качестве хорошей основы для кластеризации региональных экономик.

Сущность кластерного подхода к освоению природных ресурсов малоисследованных и слабо вов-

леченных в хозяйственный оборот территорий, особенности формирования горно-промышленных кластеров рассмотрены в работе [9]. Горно-промышленный кластер определен как сочетание предприятий, фирм, компаний геологоразведочного, горного, обогащательного, перерабатывающего характера, объединенных различными видами связей. Основой горно-промышленного кластера являются территориальные горно-промышленные комплексы, отвечающие крупным регионам, республикам, районам, локальным площадям и участкам. Имеется целый ряд примеров уже достаточно хорошо организованных горно-промышленных кластеров.

Освоение минерально-сырьевых ресурсов является важнейшей составляющей экономического развития Тимано-Североуральского региона и в настоящее время, и в отдаленной перспективе [2, 3 и др.]. Рыночные отношения обуславливают неизбежные изменения в территориальной организации экономики. Имеются различные схемы районирования региона, составленные с учетом геологического строения территории, размещения месторождений твердых полезных ископаемых, месторождений нефти и газа [12 и др.]. К числу основных относятся Воркутинский, Интинско-Щугорский, Среднетиманский (Сосногорско-Ухтинский) геолого-экономические районы. Данные районы являются комплексными. Наряду с месторождениями угля, нефти и газа большой интерес представляют месторождения бокситов, титана, баритов, кварца, золота, марганца и других полезных ископаемых. На базе этих месторождений в пределах геолого-экономических районов можно выделить горно-промышленные и потенциально горно-промышленные узлы. В частности, в Воркутинском районе можно выделить Амдерминский, Мнанитанырдско-Енганепэйский, Хойлинско-Лагортинский узлы, в Интинско-Щугорском — Лемвинский, Кожимский, Торговский, в Среднетиманском — Ярегский, Верхневорыквинский. Иючетносский и др.

Горно-промышленные узлы и месторождения можно рассматривать как основу для формирования локальных и точечно-очаговых кластеров. В настоящее время наиболее очевидны контуры зарождающихся тиманских Верхневорыквинского бокситового и Ярегского нефте-титанового кластеров в рамках которых, наряду с уже существующими, намечается образование целого ряда как горизонтально, так и вертикально интегрированных структур, в том числе высокотехнологичных металлургических и горно-химических. В перспективе на Тимане веро-

ятна разработка Пижемского титанового месторождения, месторождения Ичет-Ю (алмазы, редкие металлы, золото) и др.

В Воркутинском и Интинско-Шугорском районах наряду с угледобывающими предприятиями имеются предпосылки формирования комплексных горно-промышленных кластеров. В частности, в Лемвинском и Кожимском горно-промышленных узлах возможно взаимодействие предприятий занимающихся добычей золота, марганца и высококачественного кварца, в Хойлинско-Лагортинском и Манитаньрдском — золота, баритов и хромитов. В этих случаях преобладает горизонтальная интеграция предприятий. Важным обстоятельством является близкая расположенность месторождений. Экономический эффект достигается за счет разделения затрат на обустройство инфраструктуры общей для всех предприятий, входящих в состав кластера, как то: прокладка дорог, обустройство промежуточных баз, рабочих поселков и др. Несколько мелких золоторудных месторождений могут обслуживаться одной обогатительной фабрикой. Разработка Хойлинского баритового месторождения и кварцевожильно-хрусталеносного месторождения Желанного обусловит появление вертикально интегрированных предприятий не только по обогащению сырья, но и по получению различных высокотехнологичных продуктов, в частности, специальных концентратов барита, монокристаллов кварца, кварцевой крупки для наплава стекла и др.

Формирование горно-промышленных кластеров является одним из факторов, способствующим оптимизации затрат составляющих их предприятий и повышению эффективности освоения минерально-сырьевых ресурсов региона, в том числе месторождений золота, алмазов, редких металлов. В рамках высокоразвитых вертикально интегрированных кластеров на базе имеющихся месторождений возможно появление высокотехнологичных перерабатывающих предприятий, которые могут быть расположены как в Республике Коми, так и в других регионах.

Литература

1. Афанасьев М., Мясникова Л. Мировая конкуренция и кластеризация экономики // Вопросы экономики, 2005. № 4. С. 75—86.
2. Герасимов Н. Н. Минерально-сырьевой комплекс — основа устойчивого развития Республики Коми // Горный журнал, 2007. № 3. С. 16—22.
3. Лаженцев В. Н. Север России и региональные проблемы сырьевого сектора экономики // Горный журнал, 2007. № 3. С. 4—11.
4. Ларина Н. И. Региональные кластеры и территориально-производственные комплексы как форма территориальной организации производства // Регион: экономика и социология, 2007. № 4. С. 126—138.
5. Ларина Н. И., Макеева А. И. Кластеризация как путь повышения международной конкурентоспособности страны и регионов // ЭКО, 2006. № 10. С. 11.
6. Мингалева Ж., Ткачева С. Кластеры и формирование структуры региона // Мировая экономика и международные отношения, 2000. № 5.
7. Пахомов В. П., Полянская И. Г., Кокарева М. С. Системный анализ существующих подходов к комплексной оценке природных ресурсов территорий различного уровня освоенности и размера, обеспечивающих формирование природноэксплуатирующих кластеров. Препринт. Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2008. 70 с.
8. Портер М. Е. Экономическое развитие регионов // Пространственная экономика, 2006. № 4. С. 115.
9. Пространственная парадигма освоения малоизученных территорий: опыт, проблемы, решения / под общ. ред. А. И. Татаркина. Т. 2. Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2009. 460 с.
10. Раевский С. В., Винокурова Ю. В. Кластерная концепция организации структуры экономики регионов // Региональная экономика: теория и практика, 2007. № 5. С. 27—30.
11. Татаркин А. И., Лаврикова Ю. Г. Кластерная политика региона // Промышленная политика в Российской Федерации, 2008. № 8. С. 11—19.
12. Юшкин Н. П., Бурцев И. Н. Перспективные транспортные коридоры и формирование новых минерально-сырьевых потоков на европейском севере России // Горный журнал, 2007. № 3. С. 11—16.

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗА

О. Н. Лопатин¹, Р. И. Хайбуллин², А. Г. Николаев¹

¹Казанский государственный университет, Казань; *Oleg.Lopatin@ksu.ru*

²Казанский физико-технический институт, Казань; *rik@kfti.knz.ru*

Доклад посвящен ионно-лучевой обработке алмазов и модификации их колориметрических свойств (окраски) методом высокодозной ионной имплантации.

Методика ионной имплантации подразумевает ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетических ионов различных химических элементов. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ ионов переходных химических элементов в образцы минералов и их синтетических аналогов выполняется на специализированной установке, т.н. ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Доза облучения при этом, как правило, варьируется в интервале от $0.1 \cdot 10^{17}$ до $3.0 \cdot 10^{17}$ ион/см² при постоянной плотности ионного тока, порядка 10 мкА/см². При данных режимах имплантации средний пробег ионов в матрицах подавляющего большинства изученных ранее минералов составляет 20—30 нм и большая часть внедренной примеси залегает в приповерхностном слое образцов на глубине до 100 нм. Процесс торможения высокоэнергетических ионов при высоких значениях дозы облучения приводит зачастую к полной структурной аморфизации приповерхностного слоя образца. В связи с этим, для отжига радиационных дефектов, рекристаллизации структуры и разгона внедренной примеси по кристаллу требуется постимплантационная термическая обработка облученной матрицы.

Ранее нами [1—7, 9, 10, 12] на примере кварца, корунда, рутила, берилла была проведена высокодозная имплантация ионов элементов группы железа (Fe, Mn, Co, Cr, V), изучены кристаллохимические особенности имплантированных минеральных матриц, и была показана возможность геммологического облагораживания последних [8, 11]. Данные работы позволяют признать методику ионно-лучевой обработки одним из перспективных способов модификации физических (и в частности, колориметрических) свойств минералов, а также синтетических аналогов минералов.

На сегодняшний день накоплен определенный опыт ионно-лучевой обработки алмазов. Данные физико-технические исследования направлены на изменение магнитных, электрических и тепловых свойств минерала, т.к. имплантация является одним из продуктивных способов его поверхностного легирования. Систематических работ по имплантационному облагораживанию алмазов (бриллиантов) не проводится. С другой стороны, имеется значительный финансовый стимул улучшения декоративных свойств алмазов и получения у них т.н. фантазийной окраски, которая в природных условиях реализуется чрез-

вычайно редко. По данным Rapaport Diamond Report — 2009, стоимость фантазийных алмазов красного цвета может достигать 300000 \$/карат. Таков же порядок стоимости для фантазийных алмазов зеленого, синего, розовых цветов.

Нами предпринята попытка изменения окраски природных алмазов с помощью метода ионной имплантации. Образцами для проведения исследований служили два ограненных алмаза (бриллианта), имеющие происхождение с якутского рудника «Мирный», любезно предоставленные для экспериментов корпорацией «Алмаз-Холдинг» (г. Москва). Исходные алмазы были бесцветны, прозрачны, без видимых инородных включений и дефектов, огранены по стандарту Кр-57 категории «А». Оценка цвета по ГОСТ 52913-2008 — «5», по Международной системе GIA — «L». Вес ограненных камней составил 0.12 карат.

Проведена имплантация ионов легкого, инертного химического элемента. Режимы ионно-лучевой обработки: энергия 40 кэВ, плотность ионного тока $I = 3.0 \pm 0.5$ мкА/см², доза облучения $1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см², время имплантации 9 мин. Результат: бриллиант окрашен в ярко-желтый цвет с золотистым янтарным оттенком. При изменении режимов и параметров ионно-лучевой обработки в сторону увеличения, а именно при плотности ионного тока $I = 3.0 \pm 0.5$ мкА/см², дозе облучения $7.0 \cdot 10^{16}$ ион/см², времени имплантации 1 час, второй бриллиант был окрашен в интенсивный черный цвет. Постимплантационной термической обработки не потребовалось. Микроскопическое изучение облученных кристаллов с применением методик стандартного петрографического анализа в поляризованном свете, в иммерсионных жидкостях и с использованием специализированного геммологического инструментария позволило констатировать равномерное распределение наведенной окраски по всему объему ограненных камней. В первом случае фантазийная ярко-желтая окраска высокой насыщенности и чистоты является идентичной природному аналогу «Fancy Light Yellow» (GIA). Экспериментальное изучение имплантационно обработанных алмазов с привлечением методик адсорбционной микронной оптической спектроскопии, описанных ранее [1—3, 10, 11 и др.], позволило выявить в оптических спектрах облученных образцов ряд характеристических полос поглощения, связанных с радиационным повреждением и формированием в структуре алмаза комбинаций различных электронно-дырочных центров, аналогичных тем, которые наблюдаются у природных фантазийных алмазов.

Проделанная экспериментальная работа показала, что методика высокодозной ионной имплантации является эффективным способом изменения колориметрических и квантово-оптических свойств минералов, и алмазов в частности, и представляет собой экспрессный и экологически чистый способ облагораживания самоцветного минерального сырья. Углубление методов ионной имплантации до уровня промышленных технологий позволит в перспективе создать новый класс драгоценных камней — имплантантов.

Литература

1. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Вагизов Ф. Г. и др. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла // ЗВМО, 2001. № 4. С. 122—127.
2. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Ибрагимов Ш. З. и др. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. № 6, 2002. С. 35—41.
3. Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Vagizov F. G. и др. Coloration of natural beryl by iron ion implantation // Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Research. В 206, 2003. P. 277—281.
4. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А. и др. Имплантация ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. № 3, 2005. С. 17—19.
5. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А. и др. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Ученые записки КГУ. Т. 147, Кн. 3, 2005. С. 65—72.
6. Трошина Ю. И., Хайбуллин Р. И., Базаров В. В. и др. Окрашивание кристаллов рутила путем имплантации ионов марганца, железа и кобальта // Ученые записки КГУ. Т. 148, Кн. 1, 2006. С. 71—81.
7. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Оптические свойства и кристаллохимия синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // ЗРМО. № 6, 2006. С. 79—88.
8. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Возможности ионной имплантации в геммологии // Ученые записки КГУ. Т. 148, Кн. 4, 2006. С. 105—112.
9. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Люминесценция синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // Кристаллография, Т. 52, № 5, 2007. С. 910—914.
10. Bakhtin A. I., Lopatin O. N., Khaibullin R. I., Khaibullin I. B. Optical Properties and Crystal Chemistry of Synthetic Rutile Implanted with Cobalt Ions // Geology of Ore Deposits. V. 49, № 7, 2007. P. 652—658.
11. Лопатин О. Н. Ионно-лучевая нанотехнология модификации свойств минералов // Материалы Междунар. Семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». Сыктывкар, Геопринт, 2009. С. 381—383.
12. Guller S., Rameev B., Khaibullin R. I. et al. EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. V. 322. P. 113—117.

МИКРОСТРУКТУРА И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

Б. А. Голдин¹, А. В. Нагуткин¹, Л. Ю. Назарова¹, В. Н. Филиппов²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; nazarova-lu@chemi.komisc.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН ведутся исследования по высокотемпературной переработке шунгитовых пород Карелии, с целью получения карбидных соединений, а именно карбида кремния и оксикарида алюминия. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы при создании технологии получения керамических материалов на основе природных углеродистых пород [1].

В данном сообщении приводятся результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры и микрозондового изучения элементного состава продуктов термообработки шунгитовых пород. Шунгитовые породы по вещественному составу весьма разнообразны. Углеродистое вещество, содержащееся в руде, образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна кварца, реже — зерна слюды, хлорита, альбита, кальцита и доломита, а

также микроэлементы (Cu, Zn, Ni, Zr, Cr и др.), связанные с аксессуориями. И весьма редко в виде микропримесей наблюдается наличие элементов благородных металлов (Au, Ag, Pt) (содержание золота в максовитах около 9 мг/т [2]).

Переработка шунгитовых пород проводилась в два этапа. На первом этапе при температуре 1450 °С в условиях вакуума осуществлен синтез карбида кремния из порошкообразного шунгита с содержанием углерода 62 мас. % (см. таблицу), потери массы образцов составили порядка 54—55 мас. %.

На втором этапе проведена термообработка порошковых смесей на основе 49 мас. % SiC, 49 мас. % Al₂O₃ и 2 мас. % CaF₂ при 1800 °С в атмосфере аргона с изотермической выдержкой в течение 2-х часов. В настоящей работе исследовались шунгиты с добавлением оксида алюминия с целью компенсации избытка углерода, а фторид кальция вводился

Химический состав представительных образцов шунгитовых пород, мас. %.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ / FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	NiO	CuO	ZnO	ZrO ₂
33.39	0.16	1.94	1.18	0.003	0.54	0.04	0.71	0.01	0.01	0.01	0.003

для интенсификации в системе обменных процессов за счет образования жидкой фазы. Особенностью процессов получения и преобразования оксикаридов является то, что их формирование протекает при участии большого количества промежуточных газообразных продуктов. При этом потери массы образцов могут достигать 60 %.

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000) определен фазовый состав полученных образцов, дифрактограмма представлена на рис. 1. Преобладающими кристаллическими фазами остаются карбид кремния и оксикарибид алюминия, также в небольших количествах присутствует кремний и рудименты кварца.

Каждый из образцов представляет собой поликристаллический агрегат серого цвета с достаточно высокой степенью нарушенности поверхности (рис. 2). К числу основных фазообразующих процессов следует отнести формирование твердых растворов SiC–Al₂O₃ с флюидными включениями комплексов соединений других элементов (Au, Ag, Cu, Fe, Hg), а также образование интерметаллидов, в частности Al₂FeSi (рис. 2, А), и интерметаллических соединений Fe-Si-Ti-Cu в алюминиевой матрице (рис. 2, Б, В) в процессе кристаллиза-

ции из расплава. Спектральное изображение элементного состава интерметаллида представлено на рис. 3, А. Изучение микроструктуры образца методом сканирующей электронной микроскопии показало наличие нано- и микровключений (рис. 2, Г). В полученных образцах обнаруживается большое количество зерен с тонкой вкрапленностью золота, размеры данных вкраплений составляют до 2 микрон (рис. 2, Д). Энергодисперсионный спектр золотосодержащего микровключения представлен на рис. 3, Б. Вполне вероятно, что золото в образцах может содержаться в виде сплава AlAu₂ с включениями других элементов (Ag, Cu, Hg, Si, Fe). Теоретический пересчет химического состава по формуле AlAu₂ показал, что в данном соединении может находиться 6.4 мас. % алюминия и 93.6 мас. % золота.

Сравнение этих значений с данными микрондового анализа и рентгеновской порошковой дифрактометрии указывает на достоверность данной гипотезы. Проведенные исследования в должной мере указывают на присутствие в продуктах высокотемпературной переработки шунгитовых пород металлов, твердых растворов и интерметаллических соединений. Известно, что повышенные содержания

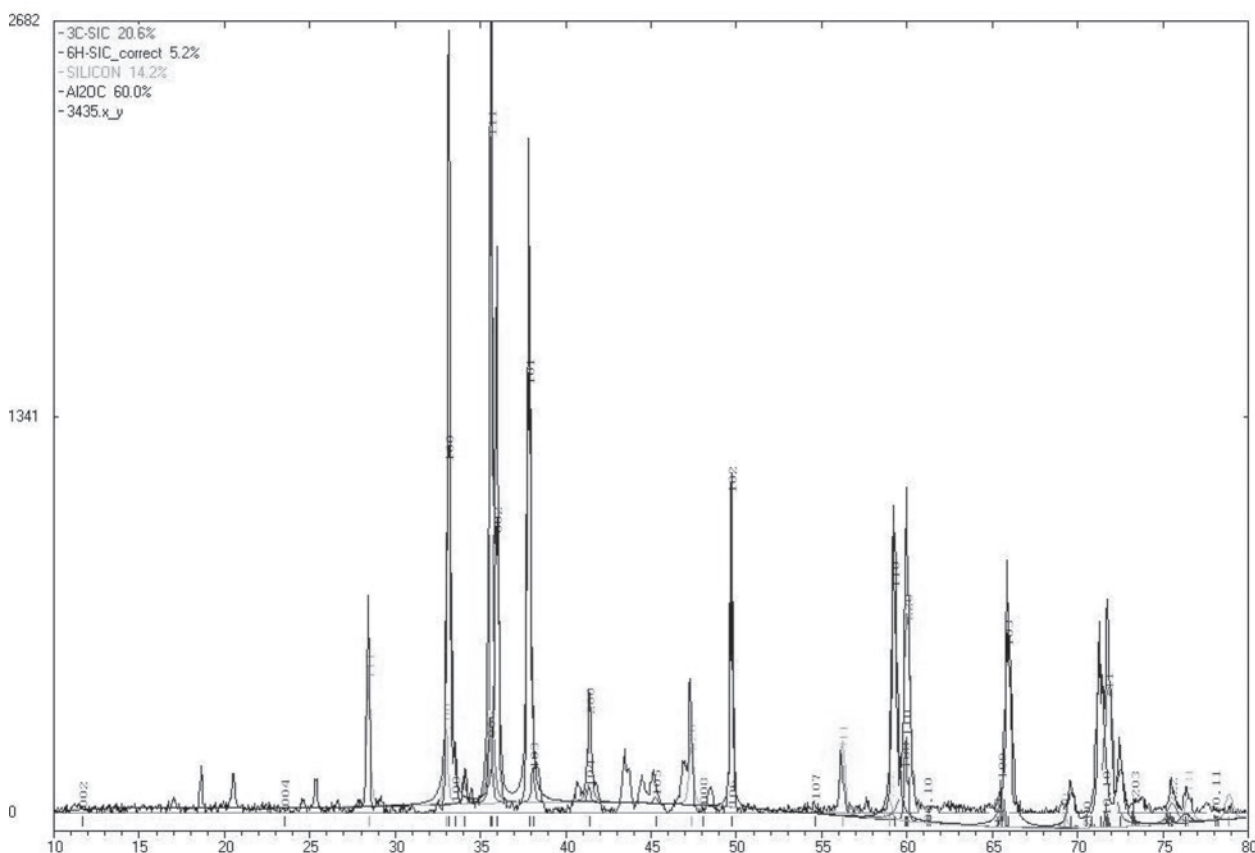


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма продуктов высокотемпературной переработки шунгитовых пород

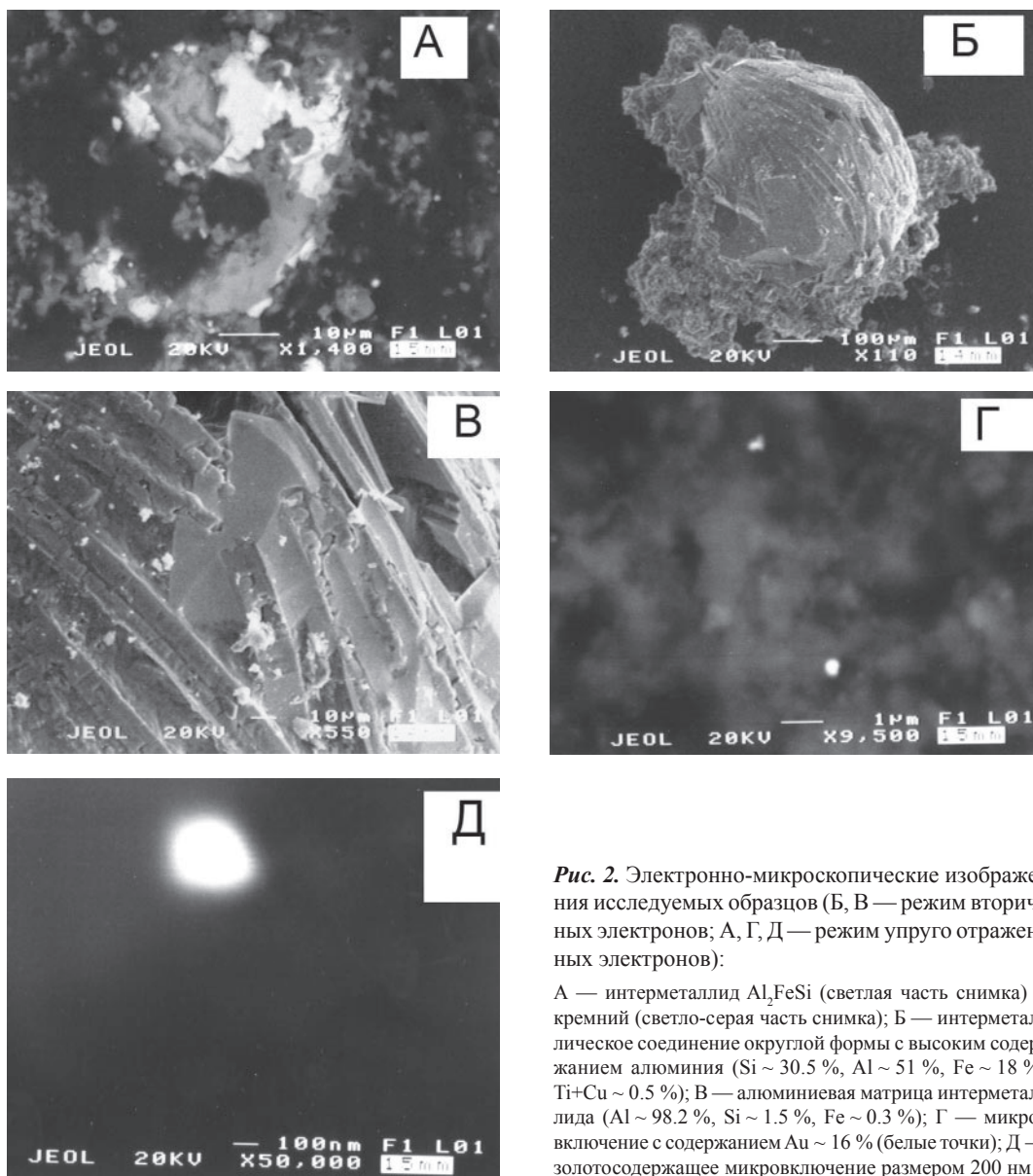


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения исследуемых образцов (Б, В — режим вторичных электронов; А, Г, Д — режим упруго отраженных электронов):

А — интерметаллид Al_2FeSi (светлая часть снимка) и кремний (светло-серая часть снимка); Б — интерметаллическое соединение округлой формы с высоким содержанием алюминия (Si ~ 30.5 %, Al ~ 51 %, Fe ~ 18 %, Ti+Cu ~ 0.5 %); В — алюминиевая матрица интерметаллида (Al ~ 98.2 %, Si ~ 1.5 %, Fe ~ 0.3 %); Г — микровключение с содержанием Au ~ 16 % (белые точки); Д — золотосодержащее микровключение размером 200 нм

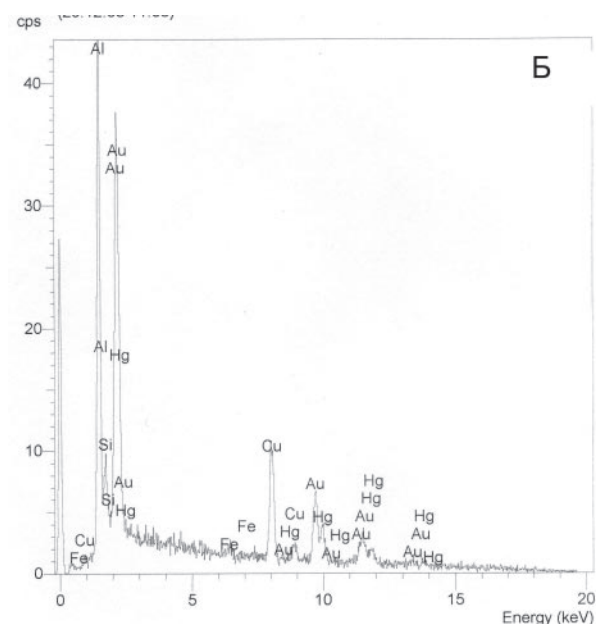
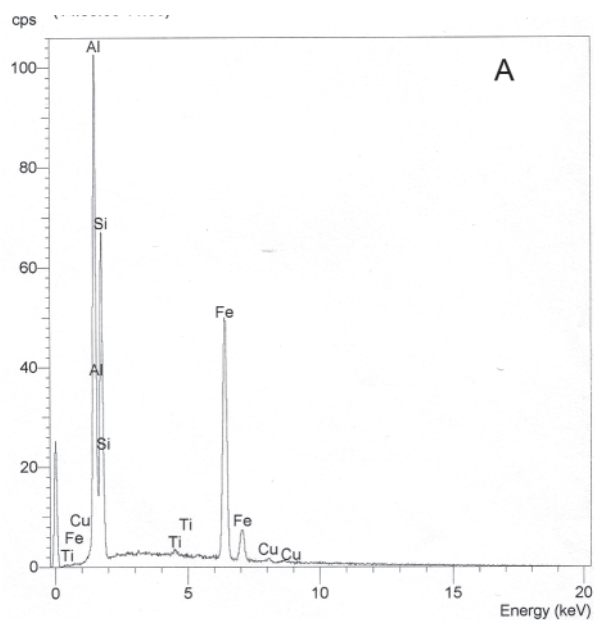


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр интерметаллида (А) и золотосодержащего микровключения (Б)

золота в золоторудных формациях могут и не достигать промышленных значений, но его форма нахождения предопределяет возможность последующего концентрирования в экономически значимых масштабах [3].

Таким образом, показано, что шунгитовые породы могут быть использованы не только для производства кремнистых ферросплавов, силицидов, пористых материалов, но и быть объектом для создания технологии обогащения золота при термической переработке шунгита Карелии. Термообработка углеродистых пород переводит кластерное золото, наночастицы Au, тонкодисперсное золото как в золотосодержащие сплавы, так и в свободное видимое золото.

Литература

1. Назарова Л. Ю., Грасс В. Э., Голдин Б. А. Продукты высокотемпературной переработки шунгита // Материалы XV Геологического съезда Республики Коми «Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России». Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. Т. II. С. 401—402.
2. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.
3. Иващенко В. И. Минеральные ассоциации золоторудных месторождений и проявлений юго-восточной части Свеккофеннского складчатого пояса // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии, посвященной 45-летию Института геологии КарНЦ РАН и 35-летию Карельского отделения. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 27—31.

СВАНБЕРГИТ В КВАРЦИТОПЕСЧАНИКАХ ОБЕИЗСКОЙ СВИТЫ (O₁ob) НА ГОРЕ ЧЕРНОЙ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Н. Ю. Никулова¹, Л. И. Ефанова², И. В. Швецова¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²ЗАО «Голд минералс», Сыктывкар

На Приполярном Урале сванбергит, SrAl₃(PO₄)(SO₄)(OH)₆ — стронциевый сульфатофосфат группы бедантита, ранее в отложениях обеизской свиты нижнего ордовика не встречался. В знаковых количествах сванбергит отмечался в породах метаморфизованной коры выветривания позднекембрийского возраста [1, 2].

Нами сванбергит был обнаружен в кварцитопесчаниках обеизской свиты (O₁ob) на контакте с телом риолитов на северо-западном склоне г. Черной, в 500 м по азимуту 135° от устья ручья Черного.

В содержащем сванбергит мелкозернистом кварцитопесчанике заметна тонкая горизонтальная слоистость, обусловленная чередованием светлых, почти белых и коричневых слоев. В шлифах видно, что в светлых слоях сванбергит встречается в виде от-

дельных кристаллов и их скоплений и составляет около 5–7 % площади породы. Кристаллы сванбергита размером 0.04–0.1 мм прозрачные квадратной формы с высоким рельефом и серыми цветами интерференции и спайностью с углом 60°. В сростках со сванбергитом изредка наблюдается лазулит. В более темных слоях сванбергит занимает до 30–40 % площади шлифа (рис. 1).

Из аксессуарных минералов в шлифах наблюдаются лазулит, лейкоксен, эпидот, сфен, турмалин и гематит. Анализ тяжелых фракций протоочных проб добавляет к этому списку циркон, рутил, апатит, и монацит.

Сванбергит образует полупрозрачные, бледно-желтого или кремового цвета кристаллы псевдокубического облика (рис. 2).

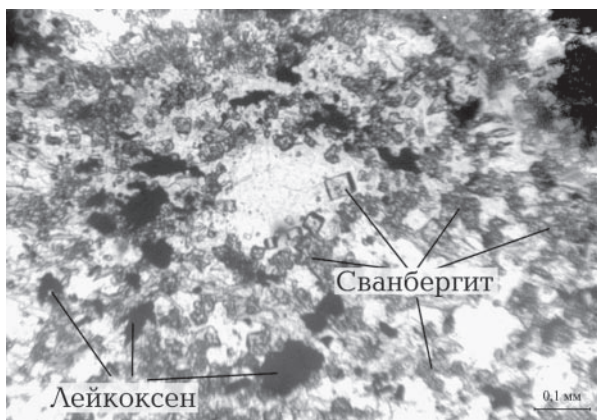


Рис. 1. Сванбергит в кварцитопесчанике, без анализатора

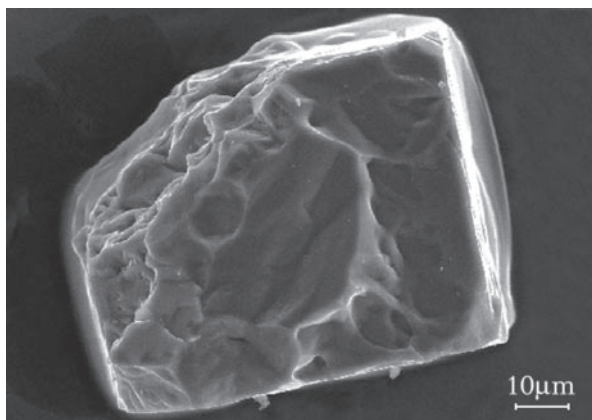


Рис. 2. Кристалл сванбергита

По данным микрозондового анализа (сканирующий микроскоп JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link, оператор В. Н. Филиппов) в составе сванбергита присутствуют (мас. %): Al_2O_3 — 20.11—32.61; P_2O_5 — 13.16—19.36; SrO — 12.95—18.75; SO_3 — 8.6—14.25; CaO — 0.74—3.42. Межплоскостные расстояния (Е, в скобках интенсивность) на дебаграмме: 3.48 (5), 2.96 (10), 2.21 (8), 1.897 (5), 1.753 (5), 1.636 (1). Рассчитанные по этим показателям параметры элементарной ячейки составили: $a = 6.99 \pm 0.02$; $c = 16.53 \pm 0.07$, что практически совпадает с эталонными данными ($a = 6.96$; $c = 16.8$).

Находки сванбергита известны в породах бокситоносных кор выветривания на Среднем Тимане [3], где минералы ряда сванбергит-гояцит, образование которых приурочено к нижней части профиля выветривания, сопутствуют ожелезненным разностям бокситов.

Поскольку обнаруженные нами содержащие сванбергит песчаники приурочены к тектонически ослабленной зоне с широким распространением кварцевых жил, источником фосфора и стронция были растворы, формировавшие жилы и выщелачивавшие непосредственно кору выветривания по фундаменту. Главным источником фосфатного вещества могут являться подстилающие вендские или рифейские метаморфические породы, измененные в древней

коре выветривания, которые можно рассматривать как первичный носитель не только фосфора, но и золота, алюминия, титана, редкоземельных и других элементов. Таким образом, сванбергит, в какой-то степени может служить индикатором наличия древней коры выветривания, а характер минерализации, связанной с проявлением гидротермальных процессов, позволяет судить не только о наличии или отсутствии на глубине метаморфизованных кор выветривания, но и о составе пород, по которым они развивались.

Литература

1. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты // Юдович Я. Э., Ефанова Л. И., Швецова И. В. и др. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 98 с.
2. Козырева И. В., Швецова И. В. Алюмофосфаты лантаноидов, стронция и бария в метаморфических породах на Приполярном Урале // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информационные материалы 10-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 97—99.
3. Швецова И. В., Лихачев В. В., Ширяева Л. Л. Стронциевый алюмофосфат в бокситоносной коре выветривания полевошпатовых метасоматитов на Среднем Тимане // Минералогия Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар, 1989. С. 17—26. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО АН СССР; Вып. 72).

ВАРИАЦИЯ КОНТРАСТА В МАЛОУГЛОВОМ РАССЕЯНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ КЕРАМИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ

А. П. Петраков¹, П. В. Кривошапки², Е. Ф. Кривошапкина², С. В. Шолов¹, Д. Г. Филатов¹

¹ Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; petrakov@syktsu.ru

² Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Метод малоуглового рассеяния основан на изменении углового распределения интенсивности излучения прошедшего через образец. Он применяется для исследования неоднородностей, линейный размер которых, существенно превышает межатомные расстояния. Минимальный линейный размер неоднородностей, исследуемый этим методом составляет десятки ангстрем, максимальный — 10^4 Е [1]. Исключение влияния неоднородностей атомного масштаба приводит к независимости исследований от состава дисперсных систем. Например, одинаковая методика применяется как для исследования кристаллических, так и аморфных материалов. Метод позволяет изучать внутреннюю структуру неоднородностей.

Изотропные материалы рассеивают рентгеновские лучи изотропно. Интенсивность рассеяния зависит только от абсолютной величины вектора рассеяния:

$$s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda},$$

где 2θ — угол рассеяния; λ — длина волны.

Паттерсоновская функция радиального распределения в этом случае имеет вид:

$$P(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin sr}{sr} s^2 ds$$

По виду функции можно определить расстояния между атомами в молекулах, размеры кластеров, пор и частиц. Теоретические формулы опираются на зависимости интенсивности рассеяния от s в интервале $0 \div \infty$, а экспериментальные измерения проводятся в ограниченной области ($s_{\min} \div s_{\max}$). Существенное значение играет обрыв со стороны меньших углов. Эффект этого обрыва устраняется при условии $s_{\min} \leq \pi/D$, (D — линейный размер неоднородности), а шаг Δs существенно меньше s_{\min} .

Радиус инерции R_g вычисляется на основании формулы Гинье [2]

$$\ln I(s) = \ln I(0) - s^2 R_g^2 / 3$$

Величина R_g определяется из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln I(s)$ от s^2 . Радиус инерции связан с размерами простых геометрических тел, например, для шара радиуса R справедливо соотношение

$$R_g^2 = 3R^2 / 5.$$

Если рассеивающая частица вытянута, то радиус инерции поперечного сечения определяется по зависимости $\ln[I(s)]$ от s^2 . В случае ламеллярной частицы радиус инерции ее толщины находится из графика $\ln[s^2 I(s)]$ от s^2 .

Для исследования неоднородных частиц используется анализ зависимости радиуса инерции от вариации контраста. Рассеивающие частицы помещаются в растворитель. Радиус инерции зависит от плотности растворителя по формуле:

$$R_g^2 = R_c^2 + \frac{\alpha}{\Delta\rho} - \frac{\beta}{\Delta\rho^2},$$

где R_c — радиус инерции частицы в случае постоянной её плотности; $\Delta\rho$ — разность между средней плотностью частицы и плотностью растворителя; α — параметр, обусловленный взаимным расположением областей с разными рассеивающими плотностями; β — величина, зависящая от расстояния между центром частицы, обусловленным её формой и центром тяжести неоднородностей.

Используя три растворителя с разной плотностью, можно получить следующую информацию о неоднородных частицах. Если радиус инерции, найденный по формуле Гинье, не зависит от растворителя, то частица однородна $R_g = R_c$. В случае $\alpha > 0$ более плотные области находятся на периферии, в противном случае — наоборот. Если $\beta = 0$, то центр тяжести частицы совпадает с центром, обусловленным формой.

Метод вариации контраста позволяет определить и среднее значение рассеивающей плотности в частице. Согласно формуле

$$I(0) = (\Delta\rho)^2 V^2$$

где V — объем частицы.

Линейная зависимость $[I(0)]^{1/2}$ от контраста позволяет найти точку компенсации в которой $\Delta\rho = 0$, а плотность растворителя равняется среднему значению рассеивающей плотности частицы.

Цель работы состоит в малоугловом исследовании керамических мембран, полученных методом золь-гель.

Данный метод позволяет получить селективные микро-, ультра- и наночастицы керамических мембран. Он сложный, проходит в несколько стадий и зависит от ряда факторов, таких как: размер и концентрация частиц в золе, pH среды, вязкость композиции, связанная с ними агрегативную устойчивость золя, а также температурный режим сушки и прокаливания.

Сущность золь-гель технологии применительно к получению селективных слоев керамических мембран заключается в нанесении композиции, состоящей из золя определенного вещества, связующего,

пластификатора, модифицирующих добавок, на пористую подложку фильтрующего элемента.

Размер пор селективного слоя можно регулировать изменением размера частиц исходного золя, состава композиции, условий термической обработки. Кроме диаметра пор большое значение имеет толщина получаемых селективных слоев, которая должна быть минимальной, чтобы минимизировать гидравлическое сопротивление потоку фильтруемой среды, т.е. увеличить производительность мембран (на практике толщина селективного слоя 2—10 мкм). Регулировать толщину слоя можно изменением концентрации золя; pH среды (поддерживая золь в области максимальной устойчивости, получают наиболее плотную упаковку и самые тонкие слои с самыми мелкими порами); вязкости композиции. Наличие органического связующего при сушке и обжиге способствует снятию внутренних напряжений и увеличению пористости; пластификаторы добавляют для предотвращения растрескивания при усадке слоя во время выгорания связующего [3]. Керамические мембраны с селективным слоем на основе наночастиц и нановолокон могут успешно применяться для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов. Преимущество данных мембран по сравнению с полимерными заключается в их устойчивости к высоким температурам, микробиологическим и механическим воздействиям. Они могут работать в любых химических средах.

Синтез золя оксида алюминия проводили, используя реакцию гидролиза кристаллогидрата хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в присутствии раствора аммиака. Количество соли $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ рассчитывали, исходя из требуемого значения массовой доли дисперсной фазы в золе в пересчете на оксид алюминия. Гидролиз соли алюминия проводили при комнатной температуре, pH дисперсионной среды на конечной стадии гидролиза находился в интервале 5.0—5.5.

Для получения пленок на основе наночастиц оксида алюминия в золи добавляли водорастворимые полимеры, которые использовались в качестве связующего, т.к. позволяют регулировать вязкость зольей. Для дальнейших работ был выбран — ПВС (поливиниловый спирт).

Добавление ПВС проводили в различных количествах при перемешивании и нагревании системы до 80 °C. После диализа отливали пленки полимера, наполненного частицами оксида алюминия, и проводили сушку в течение суток. Образовывались прозрачные пленки полимера. Исходя из результатов дериватографии, была выбрана следующая программа термообработки полимерных пленок:

- начальная сушка с медленным подъемом температуры до 180 °C со скоростью 1 °C/мин и 30 минутная выдержка, при этом происходит удаление слабоадсорбированной воды;

- повышение температуры с той же скоростью до 390 °C и 30 минутная выдержка для удаления прочноадсорбированной воды и начала разложения ПВС;

- повышение температуры до 460 °С и 30 минутная выдержка, при этой температуре происходит выгорание связующего полимера;

- дальнейшее повышение температуры до 650 °С и 30 минутная выдержка (происходит спекание частиц оксида алюминия).

После обжига полимерных пленок образовывались прозрачные пленки на основе наночастиц оксида алюминия.

Состав исследуемых образцов:

- полимерная пленка поливинилового спирта с содержанием наночастиц оксида алюминия 14.8 мас. % (без подложки);

- пленка на основе наночастиц оксида алюминия, обожженная до 650 °С (без подложки);

- полимерная пленка поливинилового спирта с содержанием наночастиц оксида алюминия 9.9 мас. % (на кремниевой подложке);

- пленка на основе наночастиц оксида алюминия, обожженная до 650 °С (на кремниевой подложке);

- пленка на основе наночастиц оксида алюминия, полученного из золя после диализа при комнатной температуре (на кремниевой подложке).

Согласно проведенных рентгеновских исследований размер пор составляет 23 нм, степень кристалличности (отношение объема образца к объему, занимаемому керамической составляющей) 53 %.

Работа выполнена в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2010 годы», проект № 2.1.1/5848.

Литература

1. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.

2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 364 с.

3. Каграманов Г. Г., Назаров В. В., Чупис Р. А. Получение и свойства ультрафильтрационных керамических мембран // Огнеупоры и техническая керамика, 2001. № 3. С. 22—25.

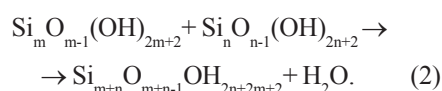
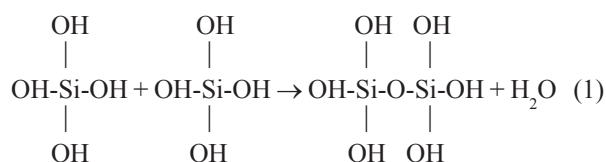
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ПРИРОДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В. В. Потапов, В. А. Горбач, С. В. Зубаха, Е. В. Шулгина, А. О. Садовникова

НИГТЦ ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

Наночастицы кремнезема возникают в природном гидротермальном растворе в результате поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты (ОКК), поступающей при растворении алюмосиликатных минералов пород в условиях повышенных давлений и температур в недрах месторождений. При поступлении раствора на поверхность давление и температура снижаются, раствор становится пересыщенным и в нем проходят нуклеация и поликонденсация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц кремнезема с радиусами 5—100 нм. Кроме кремнезема в исходном растворе находятся и другие компоненты, концентрации которых приведены в таблице.

Нуклеация и поликонденсация молекул кремнекислоты проходят за счет конденсации силанольных групп, образования силоксановых связей и частичной дегидратации по следующим реакциям:



Конечные размеры частиц кремнезема зависят в первую очередь от температуры и pH, при которых проходят нуклеация и поликонденсация молекул ОКК. Повышение температуры поликонденсации приводит к увеличению конечных размеров частиц. Снижение pH также как и повышение температуры приводит к увеличению конечных размеров частиц. На стадии поликонденсации температуру варьировали в пределах от 20 до 72 °С, pH – от 9.2 до 4.0. При этом конечные средние радиусы частиц кремнезема в зависимости от температуры и pH были от 5 до 60 нм.

После завершения поликонденсации ОКК гидротермальных растворов и формирования наночастиц кремнезема определенных размеров проводили удаление воды для получения нанодисперсных порошков. Воду удаляли по двухстадийной схеме [1—5]: 1 стадия — фильтрация через мембранные фильтры; 2 стадия — криохимическая вакуум-сублимационная сушка с использованием жидкого азота.

На первой стадии гидротермальные среды фильтровали через ультрафильтрационные мембранные устройства. При использовании ультрафильтрации наночастицы кремнезема задерживались мембранным слоем, а молекулы воды и ионы растворенных солей проходили через него. Таким образом, содержание электролитов снижалось по мере концентрирования кремнезема, что обеспечивало стабильность

Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора

Компонент	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ^{2+,3}	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₃ BO ₃	SiO ₂ общ
Концентрация, мг/л	282	48.1	1.5	2.8	4.7	<0.1	<0.1	251.8	220.9	45.2	61.8	91.8	780

золей. Наночастицы концентрировались в водной среде, при этом доля SiO₂ возрастала до 10—55 мас. %, а доля воды уменьшалась до 90—45 мас. %. Концентрированные водные золи с высоким содержанием SiO₂ далее подвергали криохимической сушке под вакуумом.

В экспериментах были изучены возможности использования для концентрирования гидротермальных растворов основных мембранных процессов: микрофильтрации, ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса. Эксперименты с мембранами показали преимущество ультрафильтрации для получения стабильных концентрированных зелей кремнезема. При использовании нанофильтрации и обратного осмоса одновременно с концентрированием кремнезема увеличивалось содержание ионов, и полученные золи были нестабильны. Микрофильтрационные мембраны имеют низкую селективность по наночастицам кремнезема, и не могут быть эффективными на первых этапах концентрирования при низких содержаниях SiO₂.

Концентрированные водные золи кремнезема использованы для получения малоагрегированных нанодисперсных порошков. Криохимическая нанотехнология включает следующую последовательность основных технологических фаз производства:

- подготовка концентрированного водного золя кремнезема;
- диспергирование золя и криокристаллизация капель дисперсной среды в жидком азоте при температуре 77 К;
- сублимационное удаление растворителя из криогранулята, полученного на предыдущей стадии;
- утилизация (десублимация) растворителя.

Стадию сублимации льда проводили при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точки воды, для которой эти параметры составляют: давление ($p = 610$ Па) и температура ($T = 0.0076$ °С). Это позволяло свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц кремнезема, благодаря исключению появления фрагментов капельной влаги. На стадии сублимации теплоту, затрачиваемую на испарение льда, к продукту подводили путем кондуктивного теплопереноса (теплопроводностью).

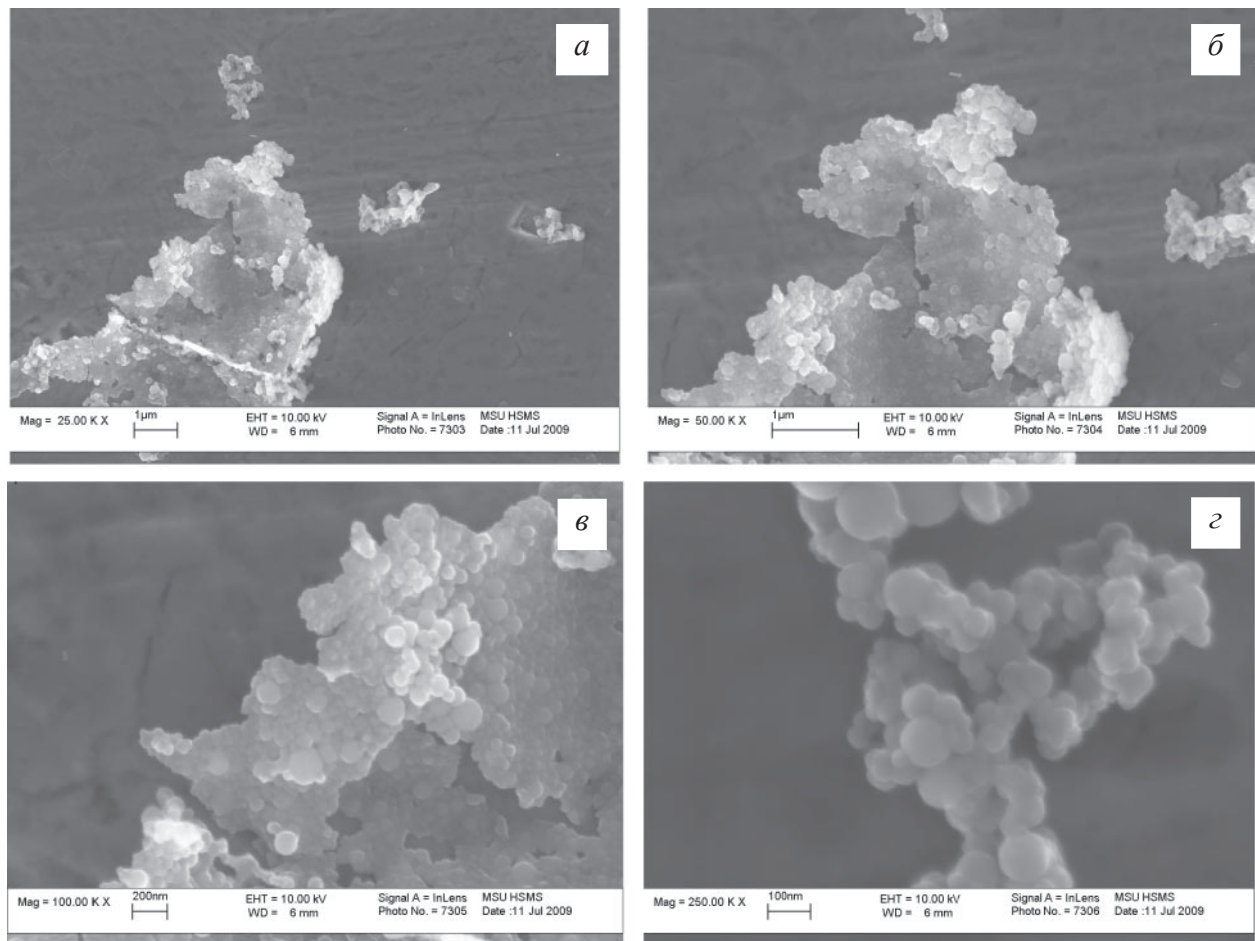
По данным сканирующей электронной микроскопии при коэффициентах увеличения 250—7000 размеры структур, образующихся в результате вакуум-сублимационной сушки криогранул золя, находились в пределах 20.0—100.0 мкм.

Для определения размера, формы и строения частиц в золях и порошках кремнезема использовали также метод сканирующей электронной микроскопии. Изображения наночастиц кремнезема в золях и

порошках получали на сканирующем электронном микроскопе JEM-100CX (JEOL, Japan) при коэффициентах увеличения от 10000 до 500000. Перед получением изображений образец золя наносили на медную пластину и сублимировали растворитель. Порошки предварительно диспергировали в абсолютном этаноле, наносили концентрированную среду на медную пластину и сублимировали диспергирующую среду. Изображения частиц порошка кремнезема, полученные на сканирующем электронном микроскопе при последовательно возрастающем коэффициенте увеличения 25000, 50000, 100000 и 250000 раз, приведены на рисунке. Криохимическая сушка зелей в жидком азоте при 77 К с последующей сублимацией льда под вакуумом позволяла значительно снизить агрегацию частиц при выделении кремнезема из жидкой фазы. Укрупнения частиц не происходило, и размеры частиц, находившихся в золе, мало отличались от размеров частиц порошков.

Данные низкотемпературной адсорбции азота показали, что в различных сериях испытаний удалось получить порошки с высокой удельной площадью поверхности от 110—170 до 300—400 м²/г, удельным объемом пор 0.2—0.3 см³/г. Насыпная плотность порошков была 0.035—0.010 г/см³. Показатель рН, при котором проводили старение исходного гидротермального раствора и последующее мембранное концентрирование золя, является одним из основных факторов, влияющих на характеристики порошка. Снижение рН приводило к увеличению размеров частиц в золе перед криохимической сушкой. Формировались более крупные пористые частицы с развитой внутренней структурой, таким образом, что после криохимической сушки золя удельная поверхность порошка становилась больше. По данным низкотемпературной адсорбции азота снижение рН приводило также к уменьшению среднего диаметра пор порошка. При пониженном значении рН менялся тип изотермы адсорбции-десорбции и петли гистерезиса. Средние диаметры пор были в пределах от 3.0 до 7.1 нм. Наименьшее значение среднего диаметра пор порошков, полученных сушкой зелей кремнезема, имевших рН = 4—5, было около 2.7 нм. Наибольшее значение среднего диаметра пор — 9.6 нм было достигнуто при сушке золя, имевшего рН = 9.0—9.2.

Полученные порошки имеют перспективы промышленного использования в производствах сорбентов, катализаторов, полимерных композиционных материалов, резинотехнических изделий, лаков и красок. Одним из направлений использования зелей и порошков — их применение в виде наномодификаторов для улучшения характеристик строительных материалов: бетона, вяжущих (цемента, гипса, извести),



Снимки порошка кремнезема, полученные на сканирующем электронном микроскопе

стекла, герметиков, теплоизоляционных материалов и др. Ввод наночастиц кремнезема в цемент в виде золя или порошка в количестве порядка 10^{-4} — 10^{-3} массового процента по SiO_2 приводит к значительному повышению прочности цементных образцов на сжатие в 28-дневном возрасте: до 30—40 % и выше.

Характерной особенностью нанодispersных добавок является неоднородность зависимости прочности от массового процента добавки. В отличие от традиционных модификаторов кривая прочность-массовый процент нанодобавки имеет максимумы и минимумы.

МИНЕРАЛОГИЯ СИНЕГО ШПИНЕЛЕВОГО ШЛАКА И ШПИНЕЛЕВОЙ ПЛАСТИНЫ

С. С. Потапов¹, В. П. Лютоев², В. Н. Филиппов²

¹Институт минералогии УрО РАН, Миасс; spot@ilmeny.ac.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; Vlutoev@geo.komisc.ru

Образец синего пористого шлака и тонкой «стекловатой» также синей пластины с указанием, что она изготовлена из этого шлака методом гиперпрессования при высокой температуре, был передан нам для исследований Ф. П. Рикертом, сыном известного химика и минералога П. Э. Рикерта. Образец шлака размером 30×45×75 мм неоднородный, состоит из центральной синей зоны мощностью до 15 мм, обрамляющей её серой зоны толщиной до 5 мм, капель (ша-

риков, сфероидов) размером до 2 мм и крупного (до 40 мм) слитка металлического сплава серо-желтого цвета (рис. 1).

Синяя зона представлена, в основном, шпинелью, насыщенной металлическими сфероидами, с включениями корунда. Изучались поверхности свежего скола образца и поверхности шарообразных пустот (газовых пузырей). Результаты микрозондовых анализов шпинели показаны в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при заметной вариации составов, соотношение катионов в синей шпинели близко к определенному в бесцветной шпинели (табл. 2). Однако синяя шпинель в большей степени обогащена структурными примесями. Во всех случаях в шпинели в наибольшем содержании присутствуют ионы никеля (содержание NiO — 0.7—1 %), а также ионы Mn (содержание MnO — 0.4—0.6 %) и железа (содержание Fe₂O₃ — 0.3—0.4 %). В одном анализе зарегистрирован ванадий. Ионы Ni, видимо, входят в тетраэдрические позиции Mg и являются причиной синей окраски шпинели. В эти же позиции входит примесной марганец и, возможно, часть ионов железа. Эти два иона могут занимать и октаэдрические позиции. Видимо вследствие высоких концентраций ионов-люминогенов (Mn), ионов тушителей свечения (Fe) синяя шпинель, в отличие от бес-

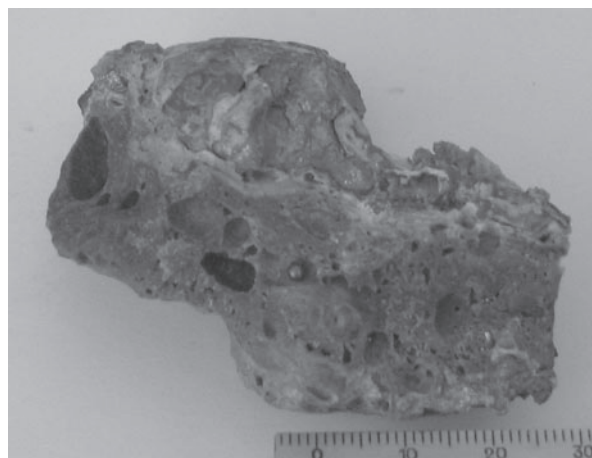


Рис. 1. Изученный образец синего шпинелевого шлака. Отчетливо видны металлические сфероиды

Таблица 1

Микрозондовый анализ шпинели синей (центральной) зоны шлака, мас. %

Оксиды	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка
MgO	11.65	12.00	10.43	10.59	9.02	9.75	12.76	10.64
Al ₂ O ₃	82.87	85.35	86.33	87.69	82.09	88.72	104.10	86.79
SiO ₂	0.55	0.57	-	-	-	-	0.99	0.83
V ₂ O ₅	0.33	0.34	-	-	-	-	-	-
MnO	0.42	0.43	0.62	0.63	0.36	0.39	0.51	0.43
Fe ₂ O ₃	0.35	0.36	0.33	0.34	0.40	0.43	0.41	0.34
NiO	0.92	0.95	0.74	0.75	0.66	0.71	1.17	0.98
Сумма	97.09	100.00	98.45	100.00	92.53	100.00	119.94	100.00
Образец	ros1s1 (рис. 2)						ros1s11 (рис. 3)	

цветной не люминесцирует. В бесцветной шпинели полоса излучения ионов Mn²⁺ двухкомпонентная, что связано с распределением этих ионов по обеим структурным позициям минерала.

По морфологии можно выделить два типа выделений шпинели: это хорошо окристаллизованные кристаллы октаэдрического габитуса, иногда с проявлением скелетных форм (рис. 3) и плотные выделения с округленными очертаниями, но также явля-

ющиеся кристаллическими (рис. 4). Составы тех и других аналогичны.

Кристаллы шпинели имеют многочисленные поры и каналы кристаллографических очертаний и ориентировки (рис. 5), это явно ростовые структуры. Каналы квадратного и прямоугольного сечений очевидно расположены вдоль осей четвертого порядка. Плотность высока, наблюдаются скопления, ряды и др. структуры. Стенки каналов вогнутые. Размеры

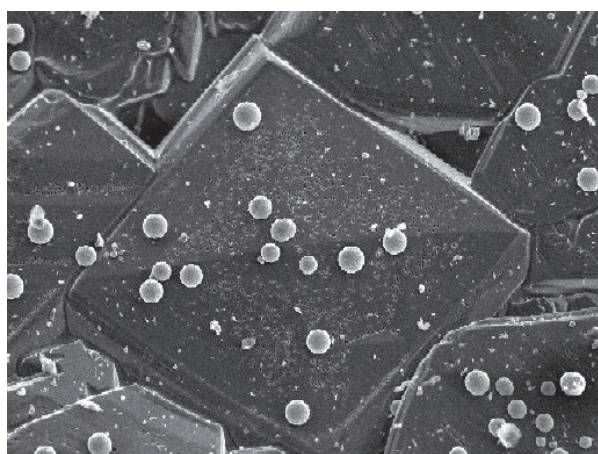


Рис. 2. Шпинель из синей зоны шлака. Здесь и далее — электронная микрофотография

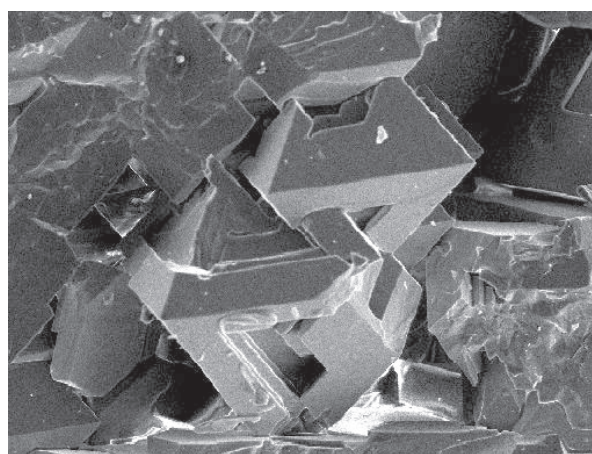


Рис. 3. Скелетные октаэдрические кристаллы шпинели из синей зоны шлака

Таблица 2

Микрозондовый анализ шпинели серой (периферической) зоны шлака, мас. %

Оксиды	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка
MgO	9.95	10.79	10.74	10.31	28.33	11.30
Al ₂ O ₃	81.96	88.86	92.27	88.53	71.67	88.70
SiO ₂	-	-	0.92	0.88	-	-
V ₂ O ₅	0.33	0.36	-	-	-	-
MnO	-	-	0.29	0.28	-	-
Сумма	92.24	100	104.22	100	-	-
Образец	ros2-2		ros2-7 (рис. 8)		MgAl ₂ O ₄	Mg _{0.388} Al _{2.408} O ₄

сечения каналов порядка микрона. На некоторых гранях в направлении, нормальном каналам первого типа, наблюдаются штрихи, также имеющие квадратное или прямоугольное сечения. Очевидно, они маркируют направление другой оси четвертого порядка. Длина штрихов достигает сотен микрон при линейном размере сечения, как и в первом случае, около микрона. Выходы осей третьего порядка на грань шпинели маркируется многочисленными треугольными ямками с одинаковой ориентацией вершин. Ямки имеют четкие геометрические очертания. При уве-

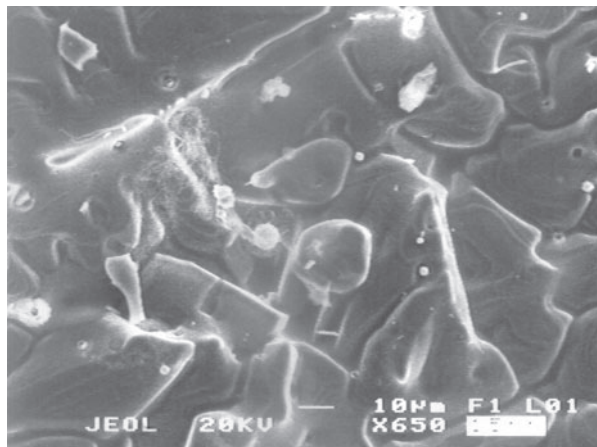


Рис. 4. Плотные округлые образования шпинели

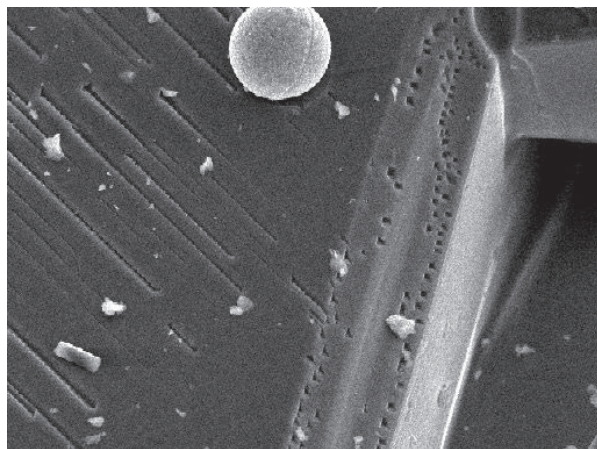


Рис. 5. Многочисленные поры и каналы кристаллографических очертаний и ориентировки и сфероидное образование на поверхности кристалла шпинели

личении хорошо видна если не «фрактальная», то самоподобная ростовая структура треугольных ямок (рис. 6).

Поверхность и сколы шпинели содержат многочисленные сфероидные включения (рис. 5). На поверхности газового пузыря видны многочисленные никелевые шарики. Размер их порядка 10 микрон. Аналогичные металлические сфероиды обнаруживаются в синей шпинели повсеместно. Обнаружены также сульфидные сфероидные выделения состава [Fe, Co, Mn, Ni]₂S.

Выделения стекла для участков с хорошо развитыми кристаллическими формами шпинели не характерны. На поверхности скелетных октаэдрических кристаллов обнаруживаются единичные бугорки стекла. Выделения стекла располагаются также сплошными слоями между кристаллами шпинели.

Материал серой зоны представлен в основном различными кристаллическими фазами. Основная фаза — шпинель, локальными участками — корунд. В этой зоне наблюдаются хорошо ограненные кристаллы шпинели (рис. 7, табл. 2). В основном кристаллы имеют октаэдрический габитус. Встречаются скелетные формы. В составе шпинели кроме основных компонентов (весовое содержание Al₂O₃ в 8-9 выше, чем MgO) из примесных элементов обнаруживаются только Si, V, Mn. Элементы примеси железа, кобальта, никеля не определяются.

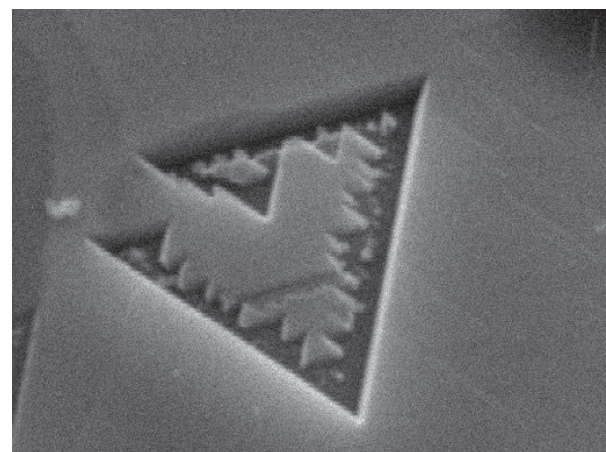


Рис. 6. Самоподобная ростовая структура треугольных ямок на поверхности кристаллов шпинели

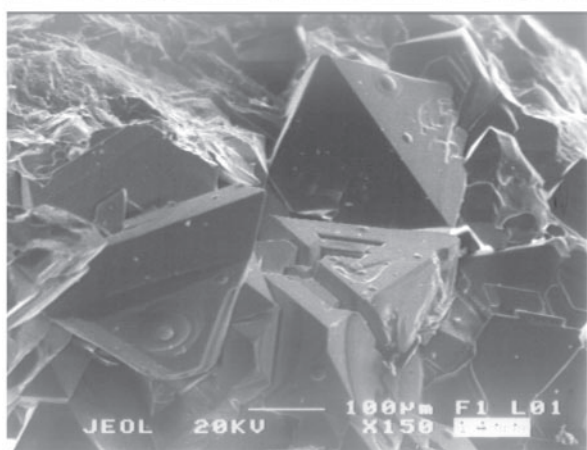
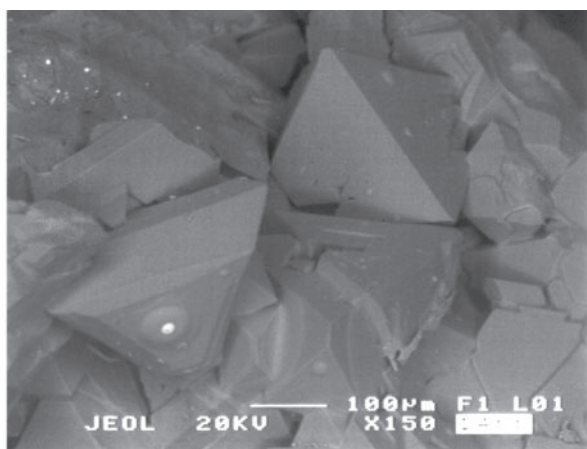


Рис. 7. Хорошо ограниченные октаэдрические кристаллы шпинели серой зоны шлака

В среднем шпинель содержит около 11 % MgO и 89 % Al_2O_3 , что отвечает следующей кристаллохимической формуле: $Mg_{0,377}Al_{2,415}O_4$. По рентгеновским данным шпинель была отнесена к фазе к $Mg_{0,388}Al_{2,408}O_4$ (база данных ИЭМ, запись № 4462, Basso R., Carbonin S., Giusta A.D. (1991); Z. Kristallogr., 194, 111-119), имеющей очень близкий состав к определенному нами. В данной структуре ионы алюминия занимают как октаэдрические, так и часть тетраэдрических позиций. Кристаллы шпинели $Mg_{0,377}Al_{2,415}O_4$ принадлежат кубической сингонии, пространственная группа F d3m, параметр элементарной ячейки $a = 0.79783$ нм.

В одном случае в составе шпинели зарегистрирован ванадий, по-видимому, входящий в трехвалентном состоянии в октаэдрические позиции ионов алюминия. Элементы примеси группы железа для бесцветной шпинели не характерны. Однако, наличие некоторых из них (Mn^{2+} , Cr^{3+}) устанавливаются методом люминесценции, чувствительной к очень низким содержаниям этих элементов. Данные элементы образуют самостоятельные фазы в мелкокристаллическом шпинелевом агрегате. Широко варьирующими размерами представлены выделения Ni с различными примесями — Fe, Co, Al, Si, Mn. Возможно, некоторые примесные элементы формируют на поверхности никеля самостоятельные фазы. Мелкие сферические включения представлены несколькими типо-

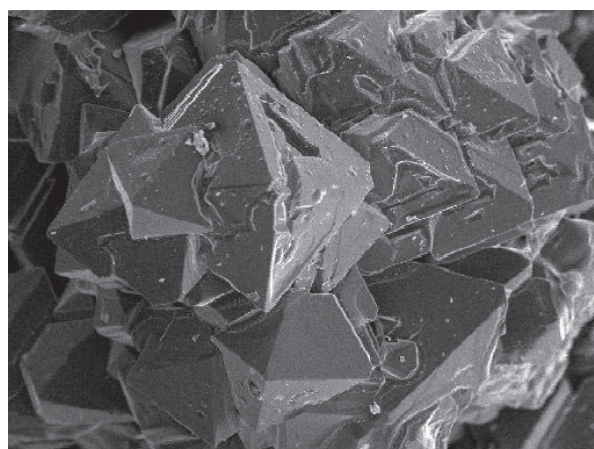


Рис. 8. Кристаллы шпинели серой зоны шлака, изученные методом микрозондового анализа

выми составами. Это выделения силицитовой фазы — Me_3Si , близкой по составу к зюсситу $[Fe,Ni]_3Si$. Относительно крупные сферолиты преимущественно никелевые. Микронные сфероидальные кристаллики в пустотах кристаллографических очертаний (шестиугольные формы пустот) преимущественно железистые. На поверхности октаэдрических кристаллов шпинели обнаружены также металлические преимущественно железистые фазы.

В серой зоне обнаружены также участки выделений кристаллов корунда. Корунд образует самостоятельные протяженные зоны. Особенно его много на границе с синей зоной. Примесные элементы в корунде микрозондовым анализом не обнаруживаются.

Стеклообразная фаза обнаружена в виде мелких капелек (1—3 мкм) на границах срастания кристалликов шпинели (рис. 9). Состав стекла — алюмосиликатный с примесями Mg, Ca, Mn, Fe. На изученном фрагменте пробы большая часть границ срастания кристаллов шпинели декорирована стеклообразными капельками. Такие же капельки видны в дефектных участках кристаллов — в треугольных и шестиугольных углублениях.

Синее шпинелевое «стекло» представляет собой очень однородный материал. В нём не удалось выя-

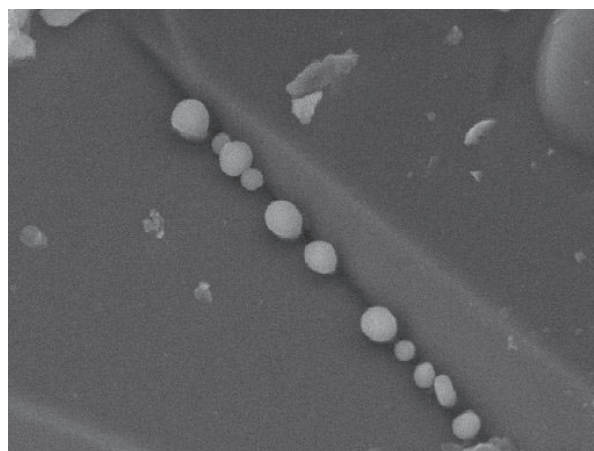


Рис. 9. Стеклообразная фаза в виде мелких капелек (1—3 мкм) на границе срастания кристаллов шпинели

вить каких-либо межзерновых фаз при любых увеличениях. Состав материала очень однородный. Включения редки. Изучены два спила с пластинки «стекла»: одна из них с ростовой штриховкой, как индукционной или компромиссной поверхностью типа «елочка», другая — матовая, без штриховки. Состав шпинели по поверхности с «ёлочкой» почти постоянен (табл. 3).

На другой поверхности фиксируются меньшее содержание магния. Но это приповерхностное обеднение (табл. 4). На свежих сколах состав тот же, что и на поверхности «елочка» — поверхности свободного роста.

Таким образом, в шлаке основная масса синей и бесцветной шпинели имеет состав: $Mg_{0,377}Al_{2,415}O_4$, а шпинель синего «стекла» — $Mg_{0,619}Al_{2,254}O_4$. Отличие составов очевидно. Кроме того, в шпинели синего «стекла», в отличие от шпинелей шлака, примеси не обнаружены. По данным микронзондового анализа, в составе есть только основные компоненты — Mg и Al. В шпинели шлаков присутствуют примеси Mn, Fe, V, Ni и др. Синяя шпинель шлака отличается от бесцветной наличием Ni. В шпинели синего «стекла» Ni не обнаружен. Возможно, его содержания не достаточны для микронзондовых определений, но достаточны для возникновения окраски. Последняя возникает уже при содержании ионов-хромофоров в содержании сотые-десятые доли процента.

На поверхностях синего шпинелевого «стекла» обнаружены два типа включений, они присутствуют

на обоих изученных образцах. Это выделения металлического Mo с примесью Co (1—2 %) и протяженные Y-содержащие неметаллические включения, в их составе 55 % Y_2O_3 и 45 % Al_2O_3 . Оба типа включений не являются поверхностными загрязнениями, они находятся внутри материала.

Mo и Y включения не были встречены даже в единичных экземплярах при довольно детальном изучении материала шлаков, но легко выявляются в синем стекле. С другой стороны, многочисленные металлические, в основном Ni-включения в материале синего шпинелевого «стекла» не обнаружены. Синее «стекло» по сути однофазно, в отличие от синей зоны шлака. Кроме того, составы шпинелей шлака и синего «стекла» контрастно различаются по соотношению содержаний основных компонентов и примесей.

Если исходить из посыла, что синяя шпинелевая пластина была изготовлена из шлака методом гиперпрессования при высокой температуре, то должна происходить перекристаллизация шлака с существенным обогащением полученной однородной шпинели магнием. Но тогда встает вопрос — а куда делись примесные элементы и примесные фазы исходной шлаковой шпинели? В полученном синем шпинелевом «стекле» абсолютно ничего из них не зафиксировано. Но при этом в нём появились фазы, которых и в помине не было в шлаке — Y, Mo? В каком технологическом процессе и как это могло произойти?! Либо это какая-то новая секретная технология, либо синее шпинелевое «стекло» не было изготовлено из синей зоны шлака.

Таблица 3

Микронзондовый анализ синего шпинелевого «стекла» со стороны ростовой поверхности типа «ёлочка», мас. %

Оксиды	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка	Средний состав
MgO	22.05	21.57	20.12	20.67	21.90	21.47901	21.24
Al_2O_3	80.17	78.43	77.24	79.33	80.06	78.52099	78.76
Сумма	102.22	100	97.36	100	101.96	100	$Mg_{0,741}Al_{2,173}O_4$

Таблица 4

Микронзондовый анализ синего шпинелевого «стекла» со стороны матовой (без штриховки) поверхности, мас. %

Оксиды	Результат измерения	Нормировка	Результат измерения	Нормировка	Средний состав
MgO	15.99	17.27	18.08	18.42	17.85
Al_2O_3	76.59	82.73	80.09	81.58	82.15
Сумма	92.58	100	98.17	100	$Mg_{0,619}Al_{2,254}O_4$

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТА И НАПЛАВ СТЕКЛА ИЗ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛАННОЕ

С. А. Репина, Р. Ш. Насыров, А. С. Лебедев

Институт минералогии УрО РАН, Миасс; *repina@mineralogy.ru*

Возросший в последнее время спрос высокотехнологичных отраслей промышленности на особочистые кварцевые концентраты обуславливают необходимость в разработках новых методов очистки кварцевых продуктов, в поиске и применении нетрадиционных видов сырья, которые могут быть использованы для производства монокремниевых продуктов и высокопрозрачных оптических стекол.

Месторождение жильного кварца Желанное, расположенное в высокогорной части Приполярного Урала, относится к числу крупнейших по запасам пьезокварца, горного хрусталя, прозрачного и высококачественного молочно-белого кварца. Оно локализовано в мономинеральных кварцитопесчаниках и представлено двумя минерализованными зонами — Западной и Восточной, различающихся размерами жил, морфологией и типоморфизмом минералов [1]. В пределах каждой зоны находится несколько десятков крупных сложнопостроенных жильных тел, состоящих из кварца и подстилающих жильных серицитолитов. Кварцевые жилы, мощностью до 100 м, сложены гигантокристаллическим молочно-белым кварцем. На отдельных участках жил содержатся многочисленные выделения прозрачного рекристаллизованного кварца величиной до нескольких сантиметров в поперечнике. Хрусталеносность в жилах в большинстве случаев носит наложенный характер. Полости или гнезда с прозрачными кристаллами кварца могут находиться как внутри жил (внутрижильные), так и в их зальбандах, по контакту молочно-белого кварца с серицитолитами или кварцитопесчаниками. В серицитолитах кристаллы кварца радиационно окрашены, тогда как во внутрижильных гнездах и на контакте с кварцитопесчаниками они чаще бесцвет-

ные, но приобретают окраску при искусственном облучении. На Восточной зоне кристаллы имеют острымромбоздрический облик и цитриновую окраску, на Западной зоне они призматические и дымчатые.

В настоящее время на месторождении добывается только молочно-белый кварц, применяемый в качестве шихты для синтеза монокристаллов, в наплаве оптических стекол его не используют из-за обилия ГЖВ. В тоже время многие исследователи отмечают, что по ряду параметров молочно-белый кварц месторождения Желанное не уступает прозрачным разновидностям, а в ряде случаев даже их превосходит. Суммарное количество минеральных включений, таких как рутил, турмалин, циркон и серицит, в кусковом кварце не превышает 4 г/т. При глубокой переработке они легко удаляются. По данным химико-спектральных и ISP-OES анализов ряда лабораторий общее содержание примесей (минеральных, структурных, ГЖВ) в жильном кварце варьирует в пределах 16—63 г/т, а в обогащенных концентратах их количество значительно ниже и составляет 12—28 г/т [2—5]. Значительные расхождения по содержанию Al, Fe, Ti, Ca и Na для однотипных видов кварца, возможно, связано с ошибкой измерения, которая в данных методах составляет 30—100 % или с систематической ошибкой анализа лабораторий (табл. 1).

По содержанию элементов-примесей обогащенный жильный кварц месторождения сопоставим с кварцевыми концентратами повышенной химической чистоты российских марок КПХЧ-В и КПХЧ-1, в которых сумма примесей не превышает 21—44 г/т, но уступает им по степени прозрачности: светопропускание молочно-белого кварца составляет $T = 40—60\%$ против $70—80\%$ у концентратов указанных марок.

Таблица 1

Светопропускание, содержание элементов-примесей в жильном кварце и в обогащенных концентратах Западной зоны месторождения Желанное

Основные типы кварца	Число проб	Т, %	Содержание элементов-примесей, $n \times 10^{-4}$ мас. %													Данные	
			Al	Na	K	Li	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Cu	Cr	Zr	B		Ge
Кварц молочно-белый Концентрат	10	40–60	9.55	19.45	4.5	0.88	2.13	4.76	0.65	0.84	0.4	0.04	<0.4	–	–	0.1	а
	1		17.9	4.8	3.8	0.68	24.3	2.7	7.86	0.6	0.1	–	–	0.4	–	0.14	б
	1	18	5.9	1.97	0.81	0.19	0.57	0.45	0.06	0.03	0.01	0	0	0.14	–	в	
Участки прозрачного в молочно-белом Концентрат	4	<80	9.3	1.8	1.2	0.92	1.0	0.7	0.7	0.7	–	–	–	–	–	–	г
	1		12	2.48	0.25	1.2	0.13	0.01	0.54	0	0	0	0	0	0.09	–	в
Горный хрусталь Концентрат	39	>80	19.9	7.42	1.76	1.0	2.4	1.75	0.58	0.47	0.15	0.06	–	–	–	–	г
	1		18.5	0.1	4.1	1.0	14.6	0	1.79	0.9	0.1	–	–	0.06	–	0.26	б
	1		9.4	0.14	0.05	1.43	0.13	0.13	0.34	0.02	0	0.01	0.01	0	0.04	–	в

Примечание. Т — коэффициент светопропускания. В пробах (а) содержания Ni, Co <0.4 г/т. Данные: а — химико-спектральный анализ, ОАО «Кристалл»; б — ISP-OES, Quartz Tehnology, USA [4]; в — ISP-OES, ОАО Полярный кварц[3]; г — химико-спектральный анализ, ЦУГРЭ [5]; — — элемент не определялся.

Институт минералогии УрО РАН активно занимается геолого-минералогическими исследованиями различных видов кварцевого сырья и разработкой новых технологий их обогащения. Одним из методов оценки качества кварцевых концентратов являются тестовые наплавы кварцевого стекла, поэтому для получения прозрачных кварцевых слитков весом 20–1000 грамм была создана высокотемпературная плавильная установка [6]. С использованием оригинальных технологий из молочно-белого кварца были получены стекла, близкие по качеству к стеклам марки КС-4В. Для сравнения и большей наглядности эксперимент по глубокому переделу сырья проведен также и для прозрачных разновидностей кварца месторождения Желанное, ранее использовавшихся в стекловарении. Одновременно были наплавлены стекла из синтетического диоксида кремния (СДК).

Всего было обработано семь кварцевых проб массой около 300 г, отобранных из штольневых горизонтов и разведочных канав месторождения Желанное: три из них характеризуют молочно-белый кварц Западной и Восточной зон; по одной пробе представлены прозрачные разновидности — рекристаллизованный кварц, горный хрусталь из внутрижильных гнезд, раухтопазы и бесцветные кристаллы цитринового облика (табл. 2).

Очистка кварцевых концентратов проведена без применения операций флотации по технологии, разработанной в институте. С целью установления степени очистки концентратов, каждая проба была представлена крупкой двух фракций: стандартной — (+0.2–0.315) мм и более мелкой — (+0.1–0.2) мм. Дробление и измельчение образцов кварца производилось без предварительной прокалки на диско-

вых мельницах, укомплектованных стальными истирающими дисками из высокомарганцовистой стали. Декрепитация ГЖВ выполнена с применением электромагнитного СВЧ воздействия на кварцевый порошок. На разных этапах очистки проводилась магнитная сепарация, агломерация и травление порошков кислотными смесями. После агломерации в отсеке отмечался рutil от 1–2 зерен до 1–5 % (проба 5), единичные зерна циркона, серицита, гематита и значительное количество техногенных продуктов (стружка и т. п.). Магнитная сепарация крупки показала, что количество техногенных (ферромагнитных) примесей, образованных при измельчении проб, зависит от прочностных свойств кварца. Более хрупкий молочно-белый кварц Западной зоны после измельчения содержит в два-три раза меньше ферромагнитных примесей (табл. 2). Часть одной из проб (пр. 1) была растерта ступе из кварцевого стекла, что позволило сохранить исходный состав проб и оценить степень техногенного загрязнения кварца, и его влияние на конечный продукт. Плавление кварцевого стекла произведено в модернизированной плавильной печи СЗВН при температуре 1760–1770 °С в тиглях, изготовленных из молибденовой жести, внутрь которых вставлена кварцевая трубка диаметром 25 и высотой 40 мм (рис. 1). Одновременно выплавлялось по 4 образца, что гарантировало идентичность условий эксперимента. После вакуумной выплавки стекла были копремированы в высокотемпературной и высокобарической установке [7]. В отдельных слитках стекла наблюдаются единичные свиля или не копремированные микропузырьки, но в целом все стекла имеют хорошие физические и оптические характеристики.

Таблица 2

Типы жильного кварца месторождения Желанное и технологическая характеристика порошковых концентратов

Тип кварца (1), номер пробы (2) и место отбора (3)			Номер и размер фракции		Ферромагнитные включения, %
1	2	3	4	5	
Молочно-белый гигантокристаллический	1	Западная зона, шт. 16, штр. 7	1	0.315—0.2	—
			1а	0.315—0.2	0.07
			1б	0.2—0.1	
	2	Западная зона, шт. 16, штр. 8	2а	0.315—0.2	0.06
			2б	0.2—0.1	
3	Восточная зона, шт. 5	3а	0.315—0.2	0.17	
		3б	0.2—0.1		
Прозрачные кристаллы	4	Прозрачный рекристаллизованный, Западная зона, к-р 173	4а	0.315—0.2	0.22
			4б	0.2—0.1	
	5	Бесцветные из внутрижильной полости, Западная зона, шт. 16	5а	0.315—0.2	0.17
			5б	0.2—0.1	
			6а	0.315—0.2	
	6б	0.2—0.1			
	7	Бесцветные, цитриновый тип Восточная зона, шт. 1	7а	0.315—0.2	0.17

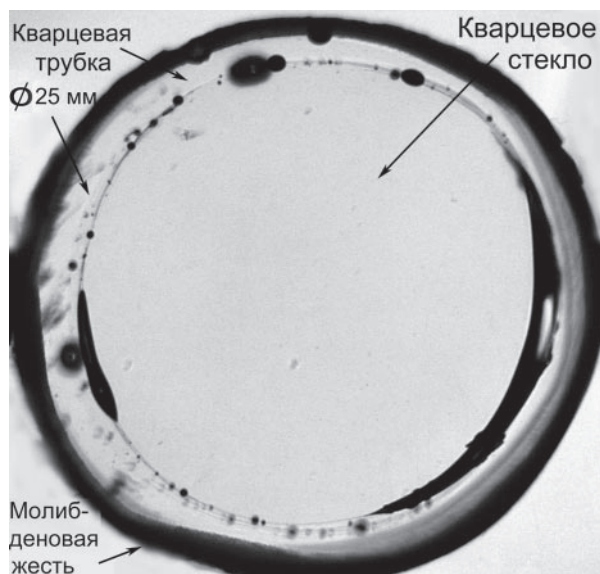


Рис. 1. Фрагмент тигля с кварцевым стеклом. Полированная пластина толщиной 10 мм, проба 1

Оптические свойства кварцевых стекол изучались в полированных пластинах толщиной 10 мм. Спектры пропускания стекол в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах были зарегистрированы на спектрофотометре СФ-56, в инфракрасной области — на Фурье-спектрометре Nexus-870. Из-за наличия примесей и дефектов в спектрах пропускания кварцевых стекол могут появляться различные полосы поглощения. В диапазоне 2700 нм стекла не имеют какого-либо существенного поглощения, что указывает на отсутствие в нем гидроксильных группировок (рис. 2, в). Структуры спектров кварцевого стекла и синтетического КС-4В в диапазоне 2500—4500 нм однотипны и, практически, полностью совпадают.

В УФ области край оптического поглощения всех стекол, полученных тигельной вакуумной плавкой, находится в области 190—210 нм, что обусловлено,

как особенностями химической связи Si—O, так и чистотой исходного плавочного сырья. Структуры спектров различаются только лишь наличием и интенсивностью полосы поглощения в диапазоне 245 нм (рис. 2а, б). В стеклах из молочно-белого и рекристаллизованного кварца она либо отсутствует (3б, 1а и 1б), либо проявлена в виде небольшого изгиба кривой (1, 4а и 4б). Спектр пропускания стекла из молочно-белого кварца, измельченного в стерильной кварцевой ступе и, соответственно, не загрязненного техногенными примесями (пр. 1), показывает достаточно низкое поглощение при длине волн 190 нм. В спектрах стекол из цитринов и дымчатого кварца полоса поглощения 245 нм более интенсивная. Ее появление, ряд авторов, объясняет примесно-дефектными комплексами Fe или Ge, замещающими кислородные вакансии при восстановительных условиях плавки [8]. По данным химико-спектральных анализов количество Fe в кристаллах примерно в 3 раза больше, чем в молочно-белом кварце. М. И. Самойловичем и Л. И. Цинобером показано [9], что центры окраски цитриновых и цитриново-дымчатых кристаллов обусловлены наличием в структуре кварца алюминиевых центров, образованных в связи с изоморфным замещением Si→Al и компенсацией дефицита заряда литием или протоном [AlO₄e⁺LiH]. Все кристаллы кварца на месторождении отличаются повышенным содержанием структурного Li, причем в цитринах его количество максимально 3—7 ppm. Возможно, примесь Li и обусловила высокую оптическую плотность стекла из цитринов в диапазоне 245 нм (Т = 8—13 %), причем стекло из крупной фракции имеет несколько лучшие характеристики. Большую оптическую прозрачность в этом же диапазоне имеет стекло из дымчатых кристаллов, его спектры чуть более сдвинуты в глубокий УФ. Спектры стекла из кварца внутрижильных полостей (5а, 5б) занимают промежуточное положение, линия поглощения в интервале 245 нм проявлена слабо, что делает их похожими на спектры стекол из жильного кварца и, воз-

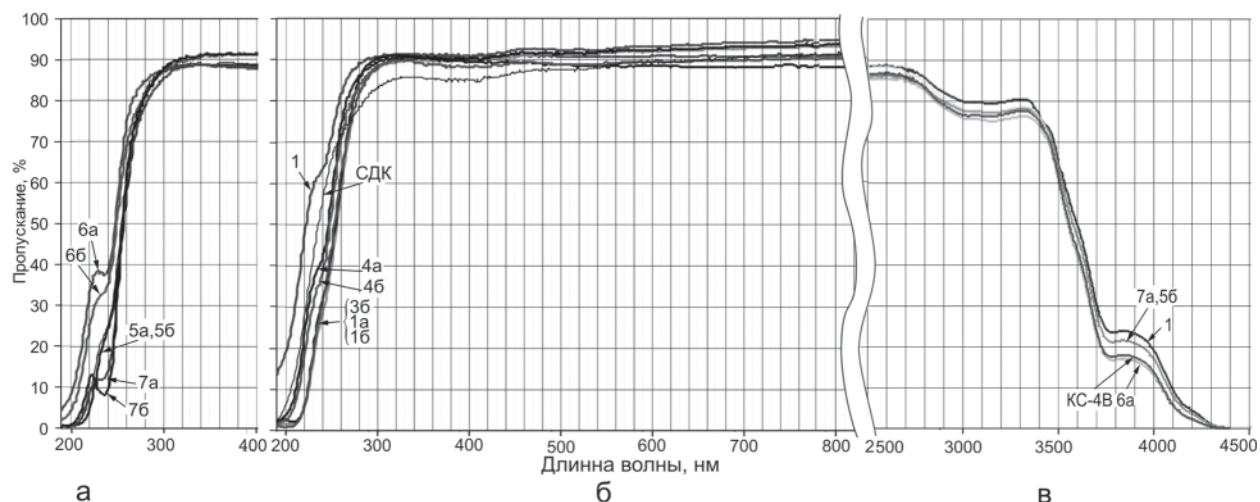


Рис. 2. Спектры оптического пропускания минеральных и синтетических кварцевых стекол в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной диапазонах спектра.

Толщина образцов 10 мм. Стекла: 1—7 — минеральные, полученные в лаборатории ИМин УрО РАН (табл. 2); СДК, КС-4В — синтетические

можно, обусловлено меньшим содержанием структурных примесей. В УФ области структуры спектров кварцевого стекла из молочно-белого кварца и СДК, выплавленного в наших условиях, практически идентичны.

Все полученные кварцевые стекла характеризуются высоким пропусканием в УФ, видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, отличаются отсутствием гидроксильных групп. Полосы оптического поглощения присутствуют в диапазоне 245 нм: очень слабые в стеклах из молочно-белого кварца и интенсивные в стеклах из прозрачных кристаллов. Стекла не содержат пузырей и включений, либо их количество очень мало. Техногенные загрязнения кварцевой крупки в процессе дробления и измельчения сырья заметно ухудшают качество стекол.

Литература

1. Репина С. А. Геологическое строение, минералогия и генезис кварцевого месторождения Желанное (Приполярный Урал) // Геол. руд. мест., 2001. Т. 43. № 5. С. 371—394.
2. Репина С. А., Рахов Е. В. Зональность кварцевых жил в индивидах и агрегатах (месторождение Желанное, Приполярный Урал) // Кварц. Кремнезем: Материалы междунар. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 112—115.
3. Кузнецов С. К., Лютоев В. П., Котова Е. Н., Чупров Г. В., Шанина С. Н. Минералого-технологические типы жильного кварца Приполярного Урала и перспективы получения особо чистых кварцевых концентратов для плавки стекла // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 138—140.
4. Федющенко С. В. Структурные примеси в промышленном жильном кварце и породообразующем кварце гранитоидов // Дисс. на соиск. уч. степени к.г.-м.н. МГУ. Москва, 2004. 116 с.
5. Евстропов А. А., Бурьян Ю. И., Кухарь Н. С., Серых Н. М., Цюцкий С. С. Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. М.: Недра, 1995. 207 с.
6. Насыров Р. Ш., Кораблев А. Г., Шакиров А. Р., Быков В. Н. Высокотемпературная вакуумная печь для наплавления кварцевого стекла // Стекло и керамика, 2007. № 8. С. 28—29.
7. Попов С. А., Насыров Р. Ш., Лебедев А. С. Высокотемпературная компрессионная печь // Минералы: строение свойства, методы исследования: Материалы II Всероссий. молодеж. науч. конференции. Миасс, 2010. С. 299—301.
8. Лео В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.
9. Самойлович М. И., Цинобер Л. И. Центры окраски в кварце // Геохимия, минералогия, петрография (Итоги науки, 1968). М.: ВИНТИ, 1969. С. 118—138.

АЛАБАНДИН С НАНОМИКРОМЕТРОВЫМИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ КАК НОВЫЙ ТИП ПРОМЫШЛЕННОГО МАРГАНЦЕВОГО ОРУДЕНЕНИЯ

В. И. Силаев¹, А. В. Коккин², Н. Н. Пискунова¹, В. П. Лютоев¹,
Д. В. Киселева³, В. Н. Филиппов¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; Silaev@geo.komisc.ru

²Ростовский международный институт экономики
Северокавказской академии госслужбы, Ростов-на-Дону

³Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

Объектом исследований послужили почти нацело алабандиновые руды из гидротермального рудопоявления Высокогорного на юго-востоке Якутии, находящегося на стадии поисково-оценочных работ. Упомянутое проявление представляет собой единую систему рудных жил, круто залегающих в верхнепермской терригенной толще, интродуцированной меловыми гранитоидами [1–3]. Исследования алабандиновых руд, проведенные в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН и Институте геологии и геохимии УрО РАН, включали монокристаллический анализ с атомно-абсорбционным определением некоторых компонентов (О. В. Кокшарова); ICP-MS анализ на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 фирмы Perkin Elmer

(Д. В. Киселева); термографию на автоматическом дериватографе DTG-60A/60AH фирмы Shimadzu (Г. Н. Модянова); рентгеноструктурный анализ на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (Ю. С. Симакова); ИК-спектроскопию поглощения на фурье-спектрометре ФТ-02 «Интралюм» фирмы «Люмекс» (М. Ф. Самотолкова); спектроскопию комбинационного рассеяния на раман-спектрометре LabRam HR 800 фирмы Horiba (С. И. Исаенко); ЯГР-спектроскопию на спектрометре MS-1104Em (А. Ю. Лысюк); растровую электронную микроскопию с рентгено-спектральным микрозондовым определением состава минералов на СЭМ JSM-6400 фирмы Jeol (В. Н. Филиппов); атомно-силовую микроскопию с исполь-

зованием ACM Ntegra Prima фирмы NT-MDT (В. А. Радаев); определение состава флюидных включений на газовом хроматографе «Цвет-800» (С. Н. Шанина); анализ изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах на масс-спектрометре Delta V Advantage (И. В. Смолева); определение содержания углеродистого вещества ($C_{\text{орг}}$) методом кулонометрического титрования по величине рН на экспресс-анализаторе Ан-7529М (С. А. Забоева).

По данным монокристаллического анализа исследованные нами пробы на 87—97 мас. % состоят из собственно алабандина, содержание марганцевых карбонатов колеблется в пределах 6.5—10.5 мас. %. Карбонатное вещество в алабандиновых рудах и по кислороду, и по углероду может быть уверенно отнесено к эндогенным, точнее к магматогенно-гидротермальным производным. При этом положительная корреляция между значениями изотопных коэффициентов свидетельствует о первичности изотопных составов, т. е. о незначительном проявлении в них изотопного диспропорционирования, свойственного процессам экзогенного минералообразования [4]. Алабандин диагностирован рентгенодифракционным и раман-спектроскопическим методами. Значения параметра его элементарной ячейки составили 0.52146—

0.52201 нм, что, судя по экспериментальным данным [5], может отвечать давлению в 1—1.5 кбар, т. е. глубинности рудообразования не более 3—5 км. В СЭМ на поверхности индивидов алабандина наблюдаются характерные тригонально-пирамидальные ямки травления, всегда образующиеся на минералах пневматолито-гидротермального происхождения. В полированных препаратах в алабандине выявляется ультрамикropористость, обусловленная множеством каверн неправильной формы и мезонанометрового размера, сравнительно равномерно распределенных в объеме. На сколах часто обнаруживаются и более крупные округлые каверны, образовавшиеся, вероятно, после вскрытия флюидных включений. В состав последних по данными пирохроматографии входят (в последовательности снижения концентрации): H_2O , SO_2 , CO_2 , CO , H_2S , CH_4 . В некоторых порах и микротрещинах зафиксировано сажистое углеродистое вещество, валовое содержание которого в рудах колеблется в пределах 0.05—0.81 мас. %.

В АСМ на гранях алабандина выявляются вытянутые в одном направлении холмики роста (рис. 1, а), на неокисленных поверхностях его сколов наблюдается наноступенчатый рельеф явно ростового происхождения (рис. 1, б), иногда осложня-

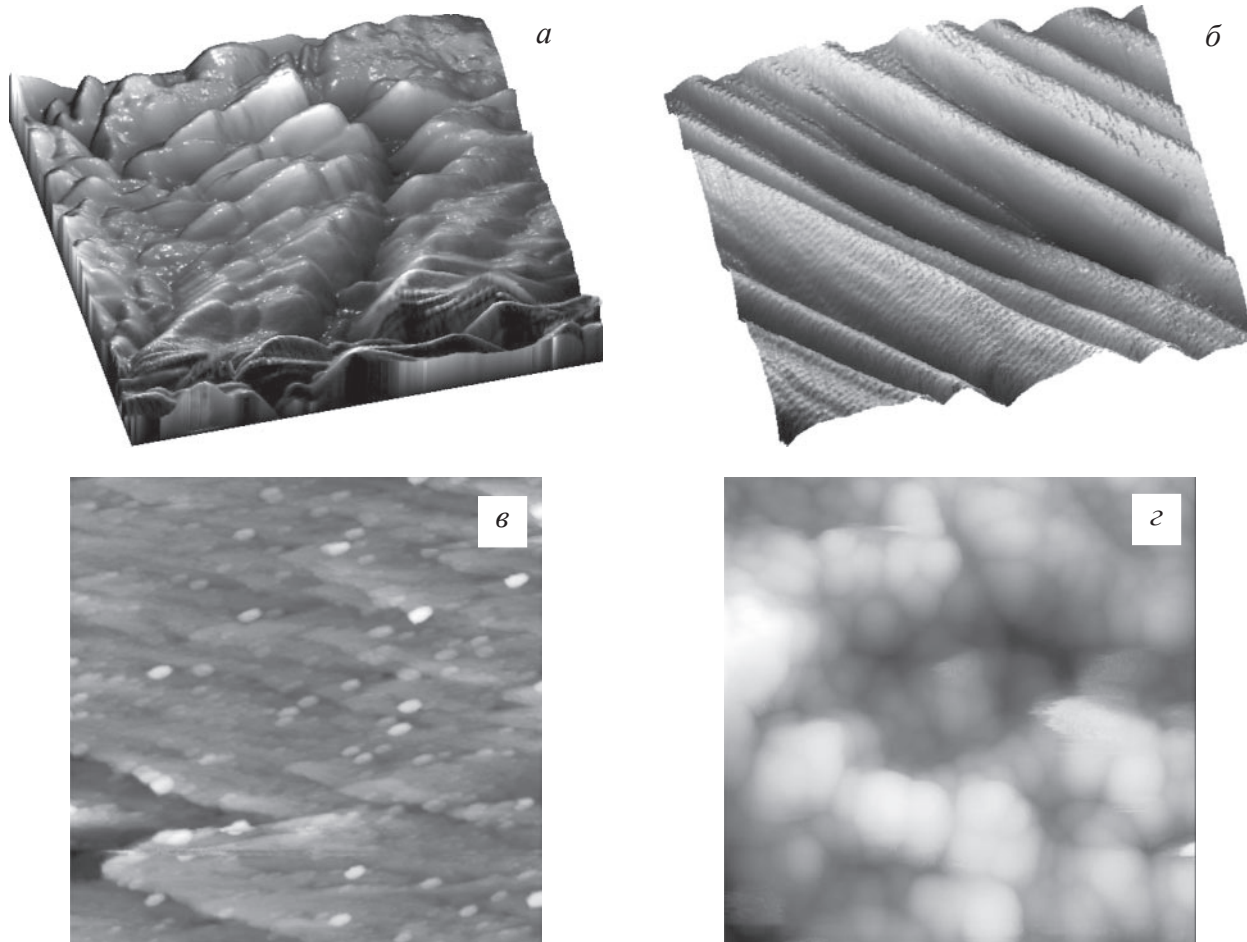


Рис. 1. АСМ-изображения поверхностей алабандина (в скобках площадь, $\mu\text{м}^2$):

а — холмики роста на грани (1.5); б — наноступенчатый рельеф на неокисленной поверхности скола (1.75); в — сферические формы наноразмерных предположительно гетерофазных включений (10); г — наноглобулярное строение пленок окисления (10.2)

ющийся дискретно распределяющимися и однообразными по размеру (220—420 нм) яйцеобразными формами, которые мы рассматриваем как гетерофазные твердые включения (рис. 1, в). Кроме того, на АСМ-изображениях окисленных поверхностей выявляются агрегации глобул мезонанометрового размера (310 нм в среднем), сложенных продуктами разложения алабандина (рис. 1, г).

Методом раман-спектроскопии на окисленных поверхностях алабандина выявлены микрометровые пленки оксигидроксидов и гидроксидов марганца (манганит, пирохрит) и надежно диагностированные микрообразования самородной серы. Все это мы объясняем результатом гидролитического разложения алабандина в гипергенных условиях, в ходе которого часть серы окислилась только до состояния S^0 . Подтверждено также спорадическое присутствие на гранях алабандина частиц углеродистого вещества.

По данным химического и рентгеноспектрального микронанодового анализа большая часть алабандина имеет примесь железа от 1.3 до 7.6 мас. %, а в некоторых случаях наряду с железом выявляются примеси меди, индия и олова. Эмпирические формулы этих разновидностей алабандина, рассчитанные с использованием средних данных об их химическом составе, имеют следующий вид: 1) $(Mn_{0.92}Fe_{0.08})S$; 2) $(Mn_{0.92}Fe_{0.02}Cu_{0.01}In_{0.03}Sn_{0.02})S$. Кристаллохимическая природа примеси железа определялась методом мессбауэровской спектроскопии (съемка в диапазоне скоростей $-11 + 11$ мм/с при комнатной температуре, изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe).

В полученных ЯГР-спектрах наблюдаются три пика поглощения гамма-квантов, интерпретированные как сочетание синглета с изомерным сдвигом (IS) около 1 мм/с и дублета с расщеплением около 0.6 мм/с и изомерным сдвигом около 0.3 мм/с. Соотношение этих двух компонентов сильно варьируется. Максимальный вклад дублета наблюдается в относительно маложелезистых пробах, а минимальный — в высокожелезистых. Мессбауэровский синглет приписывается нами изоморфным ионам железа, находящимся в структуре алабандина в позициях марганца с кубической локальной симметрией. Из литературы известно [6], что даже при высоких содержаниях железа в синтетическом аналоге алабандина в его мессбауэровском спектре наблюдается лишь небольшое квадрупольное расщепление (0.2 мм/с) синглета с изомерным сдвигом (0.92 мм/с), идентично спектрам, зарегистрированным нами для природного низкожелезистого алабандина. Дублет в полученных нами спектрах по своим параметрам соответствует литературным данным для пирита и совпадает с мессбауэровским спектром от чистого пирита из исследуемых руд.

С учетом изложенных выше данных интерпретация ЯГР-спектров проведена в рамках модели двухкомпонентной суперпозиции, во-первых, синглета с изомерным сдвигом около 0.95 мм/с, обусловленно-

го изоморфной примесью железа в собственно алабандине, а во-вторых, дублета от гетерофазной примеси пирита (рис. 2). Согласно расчетам доля алабандинового железа в общем его балансе варьируется от 40 до 95 %, положительно коррелируясь с валовой железистостью алабандиновых руд.

Данные ICP-MS показывают, что вопреки кажущейся мономинеральности алабандиновые руды содержат множество геохимически некогерентных алабандину элементов-примесей. Содержания целого ряда из них весьма значительно превышают соответствующие кларки. Последовательность обогащения такими элементами исследуемых руд имеет следующий вид (в скобках значения кларков концентрации): $[Cd > Ag (2000-7500)] > [Sb > In > Sn > Zn (350-900)] > [Pb > Te > Se > Bi, As (10-50)] > [Mo > Rh, Pd (5-9)]$. Среди указанных элементов-примесей наибольший интерес вызывает индий, содержание которого в алабандиновых рудах (30–300 г/т) отвечает уровню обогащения им важнейших минералов-концентраторов, например касситерита и сфалерита, и почти на порядок превышает промышленные валовые содержания индия в рудах большинства свинцово-цинковых, касситерит-сульфидных, медно- и медно-цинковоколчеданных месторождений.

Проведенные с использованием сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследования показали, что аномальное обогащение алабандиновых руд множеством элементов-примесей обусловлено тем, что сам алабандин является средой насыщения микронановключениями более 50 минералов, в число которых входят 12 собственно индиевых фаз и еще несколько сульфидов с существенной примесью этого элемента. Многие из микросульфидов сильно обогащены марганцем, неустойчивы по стехиометрии и поэтому могут быть приписаны известным минеральным видам лишь условно. Не исключено, что, по крайней мере, некоторые из них вообще могут оказаться новыми минералами.

1 — троилит $(Fe_{0.70-1.01}Mn_{0.01-0.35})_{0.98-1.05}S$; 2 — пирротин $(Fe_{0.59-0.90}Mn_{0.03-0.29}Zn_{0-0.20}Ag_{0-0.04}In_{0-0.01}Sn_{0-0.01})_{0.88-0.96}S$; 3 — пирит $(Fe_{0.87-1}Mn_{0-0.13})_{1.9-2}S$; 4 — халькопирит $(Fe_{0.95-1.0}Mn_{0-0.09}Cu_{0.04-0.97}Zn_{0-0.02})_{0.97-1.04}S_2$; 5 — станнин — $(Cu_{1.83}Mn_{0.18})_{2.01}Fe(Sn_{0.85}Zn_{0.14})_{0.99}S_4$; 6 — сфалерит $(Zn_{0.52-0.76}Mn_{0.12-0.24}Fe_{0.10-0.29}Cu_{0-0.01}Ag_{0-0.01})S$; 7 — **Сфалерит In, Sn-содержащий** $(Zn_{0.52-0.76}Mn_{0.12-0.24}Fe_{0.10-0.29}Cu_{0-0.01}Ag_{0-0.01}In_{0.01-0.06}Sn_{0.01-0.10})S$; 8 — сфалерит зональный (с каймой **Zn-In сфалеритоподобной фазы**): *центр зерен* $(Zn_{0.70-0.76}Mn_{0.12-0.17}Fe_{0.07-0.08}Cu_{0.01-0.10}In_{0.01-0.03})S$, *кайма* $(Zn_{0.26-0.50}Mn_{0.07-0.19}Fe_{0.03-0.07}Cu_{0.17-0.32}In_{0.18-0.29})S$; 9 — галенит PbS ; 10 — **лафарегит** $Ag_{1.05-1.53}(In_{0.32-0.84}Sn_{0.11-0.15}Fe_{0-0.22})_{0.45-0.95}S_2$; 11 — **рокезит** $(Cu_{0.92}Mn_{0.06}Fe_{0.02})(I_{0.88}In_{0.12})S_2$; 12 — **манганоиндит** $(Mn, Fe)InS_2$; 13 — **твердый раствор In_2S_3 в манганоиндите**; 14 — **сакураит** $(Mn_{0-0.25}Fe_{0-0.47}Cu_{0.02-0.46}Zn_{0.05-0.43}Ag_{0-0.13}In_{0.18-0.48}Sn_{0-0.17})S$; 15 — **петрукит** $(Mn_{0.11-0.70}Fe_{0-0.18}Cu_{0.66-0.93}In_{0.56-0.96}Sn_{0.66-1.22})_3[S_{3.98-4}Sb_{0-0.02}]$; 16 — **твердый раствор ала-**

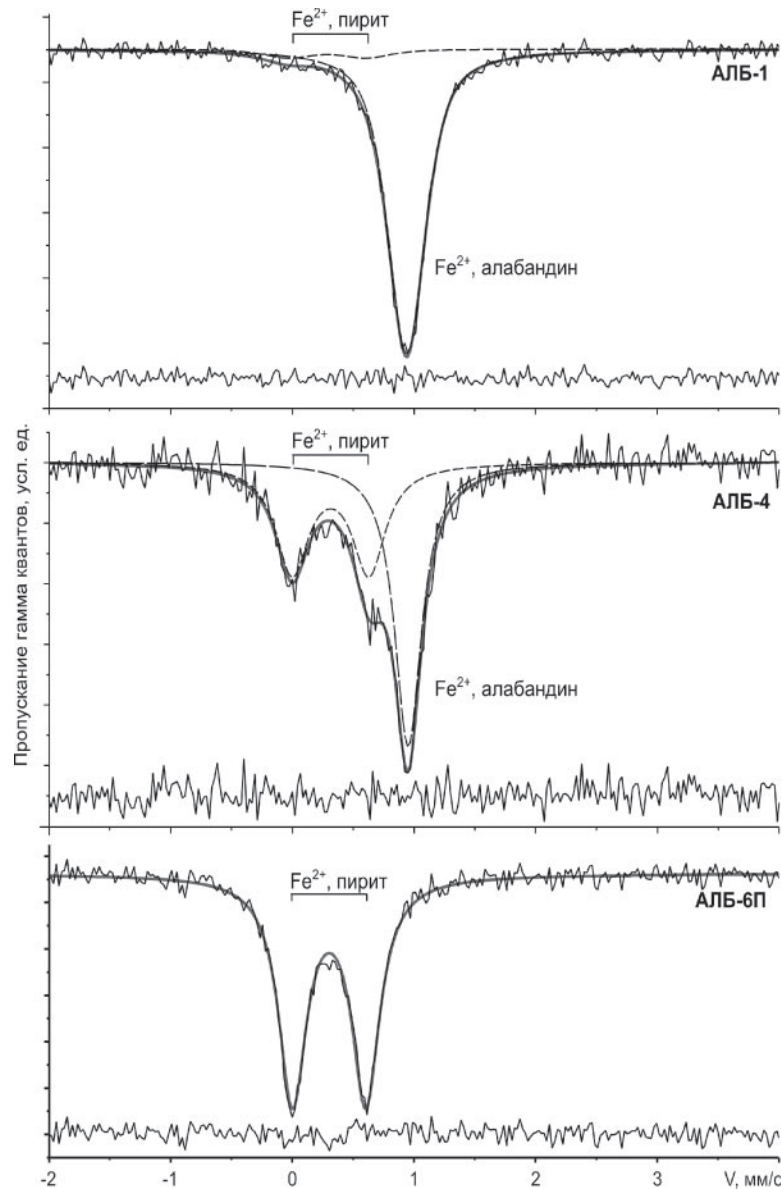


Рис. 2. Примеры фитинга мессбауэровских спектров алабандина с высоким (АЛБ-1) и низким (АЛБ-4) содержанием железа. Нижний спектр (АЛБ-6П) получен от пирита, ассоциированного с исследуемым алабандином. Сплошная жирная линия — суммарный модельный спектр, пунктирные линии — выделенные компоненты. В нижней части каждого графика — разность экспериментального и модельного спектров

бандина в станине; 17 — твердый раствор Sn-содержащего аргентита в алабандине; 18 — железо-серебряные сульфиды состава $Me_{2-x}S$; 19 — твердый раствор серебра в сульфиде состава $(Ag,Fe,Mn)_{2-x}S$; 20 — индиево-серебряные сульфиды состава $Me_{2-x}S$; 21 — олово-серебряные сульфиды состава $Me_{2-x}S$; 22 — минералы ряда халькозин–ковеллин; 23 — сульфоарсенид $(Zn_{0.97}Ag_{0.03})[As_{0.71}S_{1.0}]$; 24 — сульфоарсенид $Ag_{0.57}Fe_{0.11}Zn_{0.16}In_{0.07}Sn_{0.09}[As_{0.71}S]$; 25 — арсенопирит $Fe_{1.03}[AsS_{0.94}]$; 26 — арсенопирит $(Fe_{0.94}Mn_{0.05}Ni_{0.01})[As_{0.83}S_{0.93}]$; 27 — арсенопирит $(Fe_{0.77}Mn_{0.16}Ni_{0.16}Co_{0.02})[AsS_{1.01}]$; 28 — арсенопирит индийсодержащий $(Fe_{0.95}In_{0.05})[As_{0.95}S]$; 29 — сульфоарсенид цинковый; 30 — сульфоантимонид Ag-Ni-Zn; 31 — сульфоантимонид Ag; 32 — сульфоантимонид Pb; 33 — сульфоантимонид In-Sn-Cu; 34 — сульфоантимонид In-Sn-Pb; 35 — сульфоантимонид In-Zn-

Cu; 36 — сульфоантимонид Zn-Pb-Cu; 37 — сульфоантимонид Sn-Pb; 38 — сульфоантимонид In-Pb-Zn; 39 — касситерит SnO_2 ; 40 — манганоселадонит; 41 — манганохлорит; 42 — алланит $(Ca_{0.72-1.03}Mn_{0.55-0.76}La_{0.36-0.59}Ce_{0.40-0.60}Nd_{0-0.06})_{2.49}(Al_{1.56-2.16}Fe_{0.09-0.17}Mg_{0.27-0.58})_{2.47}[SiO_4]_3(OH)_{0.76-1.44}$; 43 — карбонаты $(Mn_{0.76-0.97}Ca_{0.03-0.24})[CO_3]$; 44 — монацит $(Ce_{0.37-0.51}La_{0.19-0.43}Nd_{0.10-0.17}Pr_{0-0.06}Mn_{0-0.10}Ca_{0-0.02})[(P_{0.98-1}S_{0-0.23})O_4]$; 45 — ксенотим $(Y_{0.63}La_{0.06}Sm_{0.02}Gd_{0.02}Er_{0.03}Yb_{0.02}Mn_{0.22})[(P_{0.69}S_{0.31})O_4]$; 46 — гидроксифосфаты $(Mn_{0.03-0.28}La_{0.18-0.38}Ce_{0.36-0.53}Nd_{0.06-0.17})[PO_4][SO_4]_{0.02-0.43}(OH)_{0.01-0.99}$; 47 — Ca-Mn сульфаты; 48 — Mn-Pb сульфаты; 49 — In-Sn-Mn сульфат; 50 — марганцевые оксигидроксиды в кавернах и трещинах; 51 — кварц; 52 — углеродистое вещество в порах и трещинах.

С минералого-геохимической точки зрения исследуемое рудопроявление представляет собой яркий

пример реализации в природе аномального минералообразования. К признакам аномальности в данном случае можно отнести, прежде всего, следующее.

Необычно резкое для условий эндогенного минерало- и породообразования в масштабе рудных месторождений преобладание марганца над железом, что привело к связыванию в халькогенные соединения не столько железа, сколько марганца — элемента с гораздо более сильными оксифильными свойствами.

Уникальное по своей степени обогащение руд индием, реализованное не только в образовании множества его собственных минералов, но и в появлении сульфидов железа, цинка, меди и серебра с аномально высокой примесью индия. Показательно, что значительная, если вообще не большая часть экономически интересных малых элементов, включая и так называемые редкие и рассеянные элементы, представлена в алабандиновых рудах собственными наномикроминералами, т. е. минералами размером от нескольких сотен нанометров до 100 мкм. При этом нельзя исключить вероятности того, что обозначенный уровень дискретности рудных минералов не является предельным, а простирается до первых нанометров при сохранении соответствующими фазами если не всех, то хотя бы части фундаментальных свойств минералов — фазовой дискретности, телесности, анатомичности, онтогенности [7]. Судя по надежным экспериментальным данным [8], выявленная в отношении большинства рудных минералов равномерность распределения микроиндивидов по объему и умеренность коэффициентов их вариации по размерам могут свидетельствовать об образовании алабандиновых руд в условиях очень высоких пересыщений.

Широкое развитие на рудопроявлении признаков распада высокотемпературных твердых растворов, сохранение в алабандиновых рудах множества нераспавшихся твердофазных смесей или смесей с незавершившейся экссолюцией, существенная нестехиометричность многих фаз — все это говорит о кристаллизации рудных минералов, начавшейся при тем-

пературе в 460–500 °С и протекавшей в весьма неравновесных условиях, в сильно восстановительной геохимической среде и при быстром снижении температуры минералообразования. Не исключено также, что на консервацию твердых растворов повлияло сильное заражение практически всех минералов существенной примесью марганца.

Литература

1. Гамянин Г. Н., Кокин А. В. Первая находка алабандиновых руд в Восточной Якутии // Доклады АН СССР, 1991. Т. 316. № 5. С. 1197–1200.
2. Кокин А. В. Уникальный марганцевый объект Якутии // Минеральные ресурсы России: экономика и управление, 2006. № 6. С. 20–23.
3. Кокин А. В., Силаев В. И., Киселева Д. В., Филиппов В. Н. Новый потенциально промышленный сульфидно-индиево-марганцевый тип оруденения // Доклады РАН, 2010. Т. 430. № 3.
4. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Программы фундаментальных исследований Российской академии наук. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
5. McCammon C. A. Static compression of alpha-MnS at 298 K to 21 GPa // Physics and Chemistry of Minerals, 1991. V. 17. P. 636–641.
6. Соколов В. В., Филатова И. Ю., Икорский В. Н., Варнек В. А., Романова О. Б., Волков Н. В. Кристаллизация $Fe_xMn_{1-x}S$ и свойства кристаллов // XIII Национальная конференция по росту кристаллов. 17–22 ноября 2008, г. Москва, 2008.
7. Силаев В. И., Лютоев В. П., Чайковский И. И. и др. Фактор размерности индивидов в минералогии // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 67–72.
8. Трейвус Е. Б., Руссо Г. В., Книзель А. А. К анализу распределения зерен по размерам в магматогенных горных породах. I. Роль пересыщения в результатах модельных исследований // Вестник СПб ун-та, 1999. Сер. 7. Вып. 1. С. 16–22.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МИКРОПРИМЕСНОЙ И БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

А. Ф. Сметаников¹, В. Н. Филиппов², С. Н. Шанина²

¹ Горный институт Пермского НЦ УрО РАН, Пермь

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

О благородных металлах и их связи с органическим веществом нерастворимого остатка в соляных породах Верхнекамского месторождения известно достаточно много [1—10].

Первые сведения о сопутствующей микропримесной минерализации были получены только в 2009 г. [11]. Взаимоотношения этих видов минерализации интересны не только с позиций диагностики минералов и стадийности минералообразования, но и для решения технологических проблем.

Степень важности исследований объясняется тем, что сопутствующие элементы являются фактором, который ухудшает степень извлечения БМ при переработке шламов на всех стадиях технологического процесса (выщелачивании, сорбции, десорбции). В настоящей работе приводятся сведения о форме нахождения сопутствующих элементов в каменной соли, маркирующей глине, сильвинитах, карналлитовых породах и шламах и об их взаимоотношениях с благороднометалльной минерализацией.

В составе нерастворимого в воде остатка соляных пород наблюдаются отличия как в его количестве, содержании органического вещества заключенного в нем, так и в составе минералов [4]. Пирит в подстилающей каменной соли сменяется гематитом и гетитом в сильвинитах и лепидокрокитом в карналлитовой зоне. При этом происходит разделение нерастворимого в воде остатка по компонентам соляной породы. Тесно связанные изменения в составе соляных пород и нерастворимого в воде остатка могут свидетельствовать о смене геохимической обстановки и как следствие о смене гидрохимических солевых фаций [5].

В верхней пачке подстилающей каменной соли содержание нерастворимого в воде остатка достигает 1.5 %, содержание $C_{\text{орг}}$ в нем — 0.38 %. В калийной залежи содержание нерастворимого в воде остатка составляет 6.3 %, а содержание $C_{\text{орг}}$ в нем — до 1.54 %. Отмечается перераспределение нерастворимого в воде остатка в компонентах соляных пород. Если в подстилающей каменной соли нерастворимый в воде остаток формирует, в основном, межзерновое пространство, то в калийной залежи — и межзерновое пространство и пигмент сильвина и карналлита. Наблюдается отчетливое геохимическое сродство между тремя элементами — К, Fe и Ас, то есть при образовании сильвина в нем формируется пигмент представленный оксидами железа и соединениями золота, частично в виде интерметаллидов и самородного золота, но большей частью входящих в состав органических соединений.

Если нерастворимый в воде остаток сильвинита формируют, в основном, ангидрит, доломит, кварц, то пигмент сильвина формируют гетит, гематит, доломит, кварц и органическое вещество при отсутствии сульфатов кальция [6]. В процессе выделения пигмент делится на флотируемую и осадочную фракцию. Было установлено, что золото содержится только во флотате [6]. Это явилось основанием для вывода о вхождении золота в пигмент сильвина.

Было выявлено, что все благородные металлы сконцентрированы в нерастворимом в воде остатке соляных пород [3]. При выделении из соляных пород нерастворимый в воде остаток делился на осадочную и флотируемую часть.

Во всех выделенных компонентах нерастворимого в воде остатка (исходном, осадочной и флотируемой фракциях, хлороформенной, спиртобензольной вытяжках и остатке после вытяжек) проводилось определение содержания благородных металлов и элементов-микропримесей атомно-спектральными методами. Это определило в нерастворимого в воде остатка баланс благородных металлов. В хлороформенной и спиртобензольной вытяжках выявлена высокая степень концентрирования благородных металлов и практически полное отсутствие тяжелых металлов [2].

В то же время в осадочной и флотируемой части нерастворимого в воде остатка тяжелые металлы присутствовали, причем содержания их в осадочной части значительно больше, чем во флотируемой. Однако уровень содержания тяжелых металлов не позволял провести их диагностику методами оптической микроскопии. Поэтому были предприняты исследования компонентов нерастворимого в воде остатка методами микрозондового анализа на энергодисперсионном спектрометре «Link», установленном на РЭМ JSM-6400 (Jeol). Подготовка пробы к анализу велась способом, описанным в [11].

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения и состав минералов и минеральных фаз небольшой части микропримесей «тяжелой» (осадочной) фракции Н.О. подстилающей каменной соли. Представленные результаты можно условно разделить на три группы.

Первая группа — это выделения размером более 20 микрон с хорошо выраженными кристаллографическими очертаниями и стехиометрическими соотношениями компонентов, отвечающими конкретным минералам, которые в каменной соли могут присутствовать в количествах на уровне чувствительности

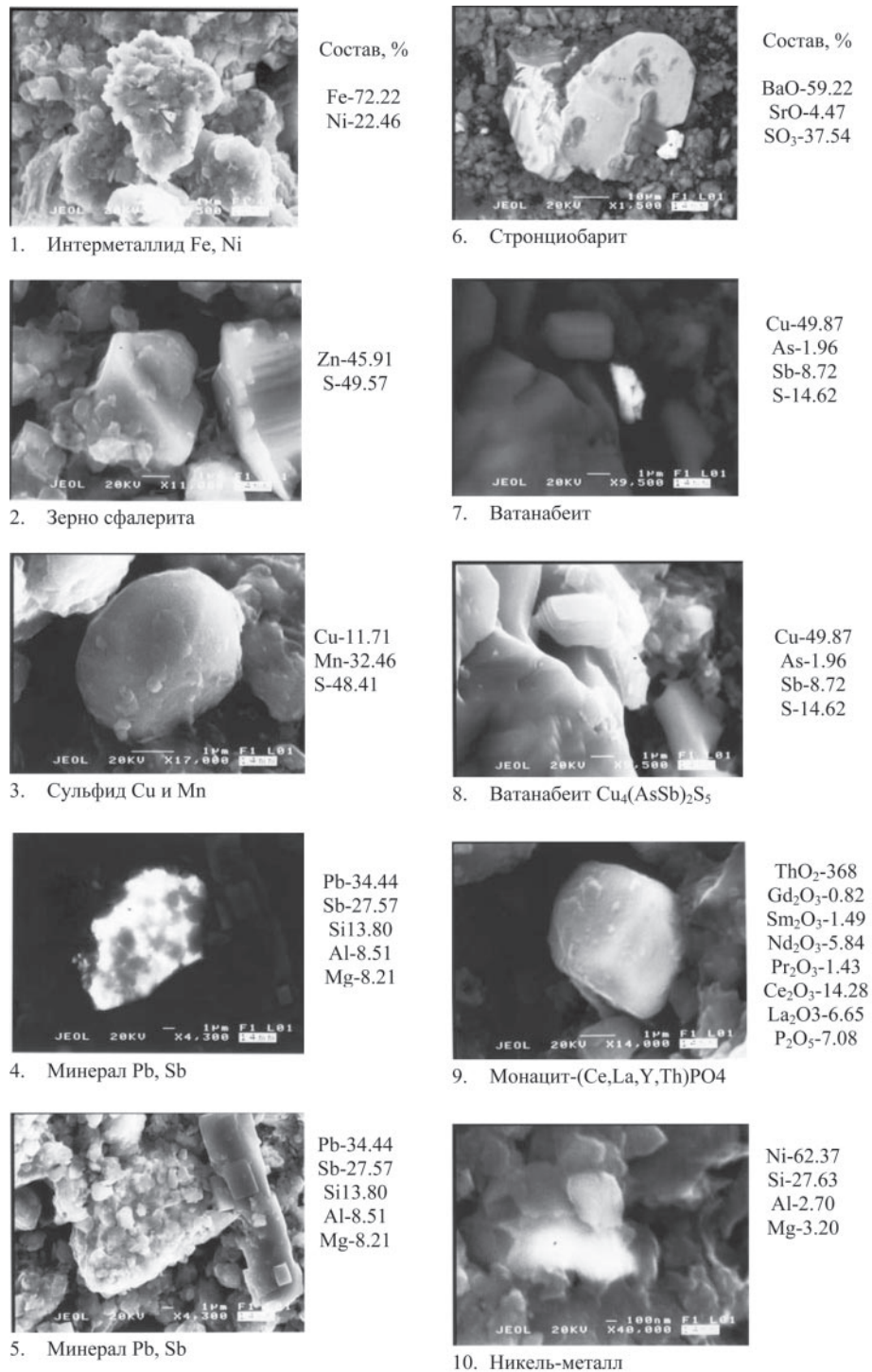


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микропримесей нерастворимого в воде остатка каменной соли.
1—3, 5, 6, 8—10 — во вторичных электронах, 4, 7 — в отраженных электронах

рентгенофлуоресцентного анализа, то есть доли процента и целые проценты. Это пирит, целестин и стронциобарит.

Вторая группа — это минералы, сплавы и интерметаллиды, имеющие четкие очертания или кристаллографические формы размером от 1 до 10 микрон. Элементы, входящие в состав минералов этой группы фиксируются спектральными методами. Микросондовый анализ зафиксировал присутствие монацита, сфалерита и необычной минеральной фазы сульфида меди

и марганца, не имеющей аналогов по составу. Далее — это монометаллические фазы и соединения металлов Ni, Fe, Pb, Sb (интерметаллиды).

Третья группа представлена монометаллами и (или) их соединениями, имеющими неправильные очертания и размеры менее микрона. Это Ni, Ni-Fe, Cu-As-Sb. Элементы, входящие в эти соединения также фиксируются спектральными методами.

В сравнении с нерастворимым в воде остатком каменной соли, в осадочной части нерастворимого в

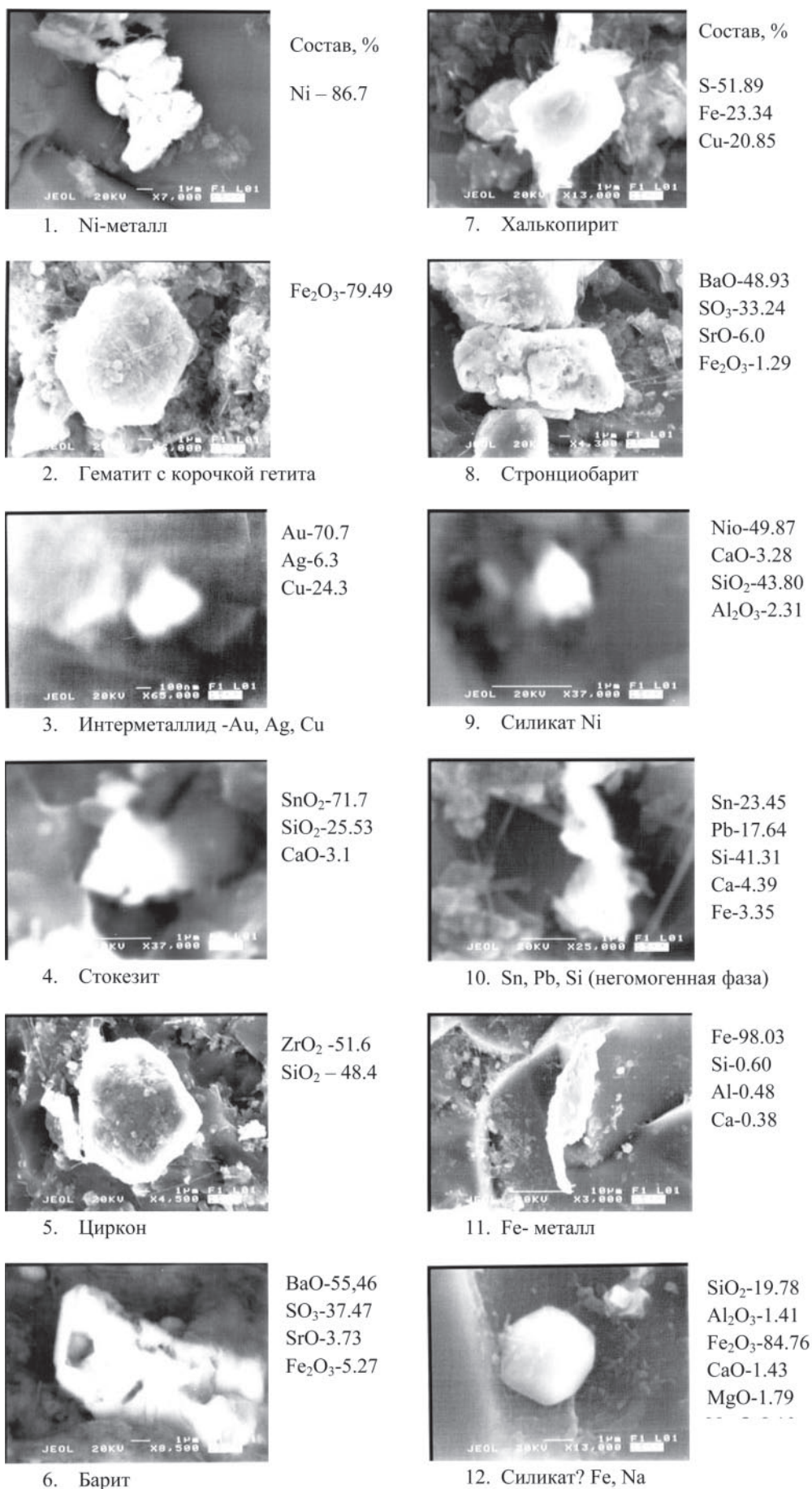


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микропримесей пигмента сивлина.

1, 2, 5, 7—12 — во вторичных электронах, 3, 4, 6 — в отраженных электронах

воде остатка сильвинита добавляется группа минералов с размером обособлений от 1 до 10 микрон. Это циркон, интерметаллид Fe-Ni, целестин, халькопирит, экерит.

В осадочной части нерастворимого в воде остатка карналлита также выделяется группа минералов, где размер обособлений составляет от 1 до 10 микрон. Основные минералы и соединения нерастворимого в воде остатка карналлита — нукундамит, апатит, халькопирит, обособление Fe-Zn, силикат Fe-Ni-Al, самородное Fe, гетит. Всего один минерал (ангидрит) имеет размеры более 20 микрон.

В осадочной части нерастворимого в воде остатка шлама после переработки карналлита все обособления представлены либо самородными металлами Ni и Cu либо интерметаллидами Ni-Fe и Cu-Fe.

Таким образом, из представленного материала видно, что в составе минералов микропримесей нерастворимого в воде остатка соляных пород наблюдаются существенные изменения. Наряду с минералами и соединениями Ni, Fe, Pb, Sb и Ni-Fe, Cu-As-Sb которые фиксируются во всех разновидностях нерастворимого в воде остатка соляных пород, в нерастворимом в воде остатке сильвинита и карналлита появляются новые минералы — апатит, нукундамит и гетит.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения части минералов и соединений, входящих в состав пигмента сильвина (осадочной его части). В изученном материале установлено две группы размерности минеральных фаз: меньше 1 микрона и от 1 до 10 микрон. Первая группа представлена интерметаллидами Au, Ag, Cu (единичные выделения), силикатами Ni, латунию, самородным Ni. Минералы и фазы второй группы представлены гематитом, цирконом, гетитом, самородным Ni, силикатом Sn, баритом, халькопиритом, стронциобаритом, силикатом Fe, самородным Fe, неомогенными фазами Sn-Pb-Si, самородным Sn, твердыми растворами Cu-Zn, соединениями Fe-Cr-Ti, Ni-Fe-Co, Zn-Sn-Pb-Fe.

Во флотуруемой части пигмента сильвина (промежуточная фракция взвесь-флотат) минералы имеют, в основном, чешуйчатую форму и размеры 1–2 микрона. Среди них установлены пирит, алюмосиликаты, гематит, барит, пирротин. Единственное выделение размером более 10 микрон представляет собой чешуйку гематита. В пирите и сульфатах железа отмечены содержания Au и Pt в десятые доли процента.

В чистом флотате обнаружен еще более бедный набор минералов — чешуйки гетита и гематита.

Таким образом, в результате исследований микропримесей для Верхнекамского месторождения солей открыто 24 новых минерала и минеральных фазы, один из обнаруженных минералов — сульфид меди и марганца ранее не был известен.

Полученные данные свидетельствуют о том, что минералы и соединения сопутствующих элементов, и, благородные металлы разделены по разным фракциям нерастворимого в воде остатка пигмента и межзернового пространства (осадок и флотат). Это позволяет

прогнозировать возможность разделения соединений благородных металлов и сопутствующих элементов в процессе обогащения.

Литература

1. Шанина С. Н., Сметанников А. Ф. Состав органического вещества соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы международной конференции «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия». Сыктывкар, 2003. С. 186—189.
2. Сметанников А. Ф. Результаты прикладных и фундаментальных исследований по минералогии и геохимии соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы научной сессии «Стратегия и процессы освоения георесурсов». ГИ УрО РАН. Пермь. 2004. С. 11—16.
3. Сметанников А. Ф., Кудряшов А. И. Содержание и распределение Au, Ag и Pt-металлов в сильвините Верхнекамского месторождения // Геохимия. 1995. № 9. С. 1348—1351.
4. Сметанников А. Ф., Шанина С. Н. Некоторые особенности состава соляных минералов в условиях проявления эпигенетических процессов (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Материалы III международного минералогического семинара. Сыктывкар. 2002. С. 209—211.
5. Сметанников А. Ф., Кудряшов А. И. О выделении новой рудной формации благородных металлов в эвапоритовых отложениях Предуральяского прогиба // Металлогения древних и современных океанов-2000: Материалы Шестой научной студенческой школы. Миасс. 2000. С. 221—224.
6. Сметанников А. Ф., Филиппов В. Н., Янулова Л. А. Минеральный состав пигмента сильвинов Верхнекамского месторождения солей // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Материалы региональной научно-практической конференции. Пермь. 2000. С. 71—72.
7. Сметанников А. Ф., Николаев А. С., Кудряшов А. И., Кузнецов Н. В. Благородные металлы в солях ВКМ // Изв. ВУЗов. Горный журнал. Уральское горное обозрение. № 3, 2000. С. 271—277;
8. Сметанников А. Ф., Шанина С. Н. Особенности минералогии и формы нахождения благородных металлов в солях Верхнекамского месторождения // Минералогия Урала-2003. Миасс, 2003. Т. 2. С. 20—29.
9. Сметанников А. Ф., Оносов Д. В., Шанина С. Н., Синегрибов В. А. и др. Некоторые особенности поведения соединений благородных металлов из соляных пород Верхнекамского месторождения // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного сырья: Материалы международного совещания «Плаксинские чтения 2005». Санкт-Петербург, 2005. С. 378—381.
10. Сметанников А. Ф., Шанина С. Н. Благородные металлы в солях Верхнекамского месторождения // Записки Российского минералогического общества, №3. 2006. С. 61—65.
11. Сметанников А. Ф., Филиппов В. Н. Некоторые особенности минерального состава соляных пород и продуктов их переработки (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Червинского, Пермь, 2009. С. 99—113.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СКАЛЬНОГО УЧАСТКА САУРИПЕЙСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

В. Д. Тухомирова¹, В. Н. Филиппов¹, Э. Н. Озерова²

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; valentikh@geo.komisc.ru

²ЗАО «МИРЕКО», Сыктывкар

Участок Скальный Саурипейского рудопроявления является самым крупным на рудопроявлении и с большими перспективами на медную руду. Этот участок отличается от других рудных выходов своим положением, морфологией, цветом рудоносных пород и несколько отличающейся минерализацией. Меденосный горизонт представлен серией рудных линз, выходящих на поверхность в стенке кара. Он прослежен среди осыпи на участке примерно в 100 м. Медное оруденение содержат светлые породы зеленовато-серого, зеленовато-белого и желтовато-белого цвета и именно светлым тоном вмещающих пород этот участок отличается от других. Песчаники кварцевые с примесью полевых шпатов, слюд, местами карбонатсодержащие. Главными рудными минералами являются минералы группы халькозина, борнит, халькопирит, меньше развиты пирит и галенит, широко представлены акцессорные минералы и вторичная минерализация. По данным минералогического анализа в пробах установлены хромшпинелиды, циркон, турмалин, реже встречаются ильменит, рутил, лейкоксен. Под микроскопом определяются мусковит, барит, титанит, ортоклаз, реже альбит, и акцессорные – ксенотим, монацит, алланит, флоренсит, на микронном уровне нами выявлены многочисленные включения золота, соединений серебра, единичные находки платины и таких элементов как висмут, вольфрам и, соединение свинца с висмутом, самородной меди [4]. Песчаники этого участка имеют высокую пористость, видимо, выщелачиванию подвергся их цемент, а также первичные сульфиды, поэтому в рудах много кислородсодержащих минералов меди, а в аншлифах часто наблюдаются замещения одних минералов другими и нестехиометрические отношения в составе минералов. Из вторичных минералов в рудах широко развиты малахит, азурит, брошантит, фосфаты меди: либетенит и корнетит, и водосодержащие силикаты меди типа хризоколлы. И хотя состав минералов в зоне окисления данного объекта подобен набору минералов в других рудопроявлениях медистых песчаников [3], есть и отличительные черты, присущие только минералам этого участка. Брошантит, обычный минерал зон окисления, здесь образует хорошо ограненные кристаллы, никогда не отмечавшиеся на других объектах. На данном участке отмечается присутствие в значительных количествах фосфатов меди, причем распространен редкий минерал либетенит. На других рудопроявлениях формации медистых песчаников севера Урала [3] этот минерал

встречается очень редко в виде кристалликов оливково-зеленого цвета псевдооктаэдрического габитуса. Частота встречаемости минерала, его облик и цвет сильно отличают зону окисления данного участка от других. Самородные металлы представлены на этом объекте значительно разнообразнее. Кроме описанных в других объектах серебра и меди, в окисленных рудах Скального участка нами установлен целый набор металлов, начиная от золота и платины [4]. Еще одна характерная черта — здесь обнаружено не известное по литературным данным соединение медно-марганцевого состава, скорее всего оксид или гидроксид.

Брошантит ($\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6$) является широко распространенным минералом зоны окисления. Он встречается в разных формах: как минерал, развивающийся по медным сульфидам, обычно по борниту; в межзерновом пространстве кварцевых зерен; и, что характерно именно для этого объекта, – в виде кристалликов, образующих друзы в кварцевых полостях. Облик кристаллов изменяется от короткопризматических до кристаллов со средним и значительным развитием граней призмы, и в таких случаях возникают игольчатые кристаллы (рис. 1). Такие разнообразные формы выделений вероятно свидетельствует о нестабильных условиях кристаллизации. Химический состав брошантита, измеренный на кристаллах разного габитуса, характеризуется как чистый сульфат меди, не содержащий примесей, которые мог бы выявить электроннозондовый анализ. Следовательно, связи химического состава и формы кристаллов не устанавливается. Диагностика брошантита подтверждена рентгеноструктурным методом, параметры элементарной ячейки ($a_0 = 12.773 \pm 0.009$, $b_0 = 9.869 \pm 0.011$, $c_0 = 6.07 \pm 0.03$) являются характерными для этого сульфата. Цвет минерала голубовато-зеленый, поэтому при значительных количествах минерала, порода приобретает зеленый оттенок.

Либетенит ($\text{Cu}_2[\text{PO}_4](\text{OH})$) на данном рудопроявлении был первоначально установлен при изучении медных руд под электронным микроскопом [5]. Позже в выветрелом песчанике в пустотах были обнаружены друзы прозрачных хорошо образованных кристаллов изумрудно-зеленого цвета, которые не напоминали известные фосфаты. Размер пустот колеблется около 1 см, но иногда достигает 3 см. Величина кристалликов 0.3—0.5 мм, иногда около 1 мм (рис. 2). Наблюдаются кристаллы двух типов: в виде конвертиков с хорошо развитыми гранями ромбичес-

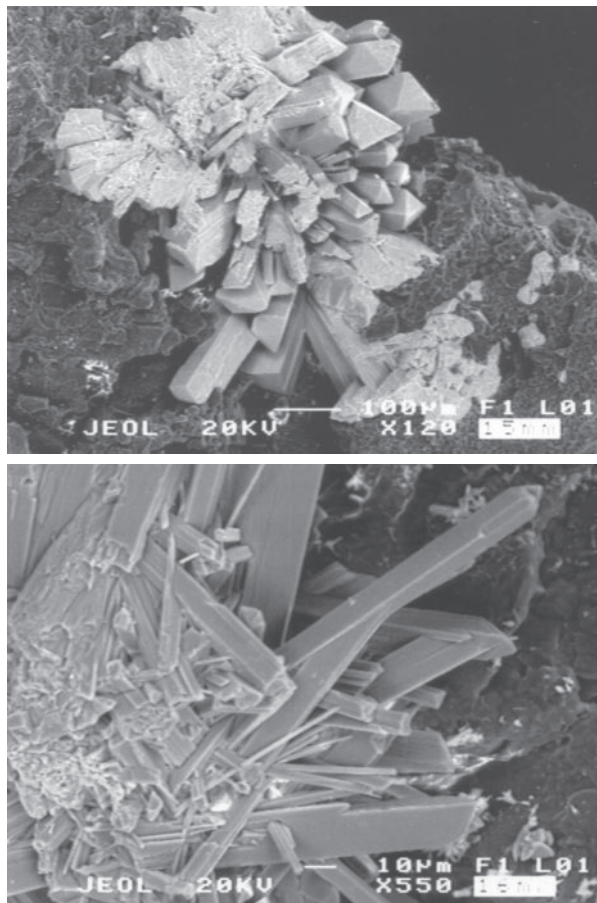


Рис. 1. Призматические и игольчатые кристаллы брошантита

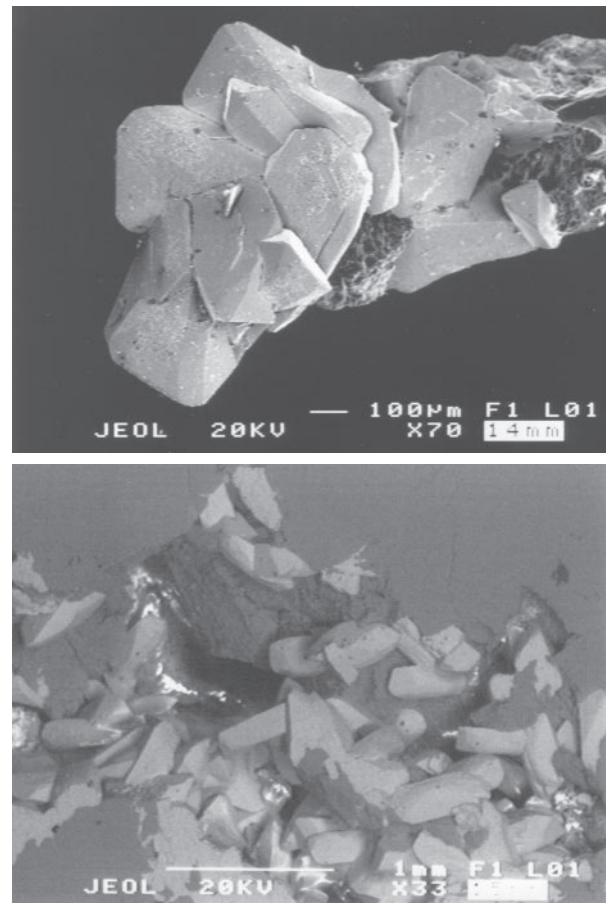


Рис. 2. Формы выделений либетенита

кой призмы и отсутствием пинакоидов и в виде карандашиков, на которых кроме призм развиты грани пинакоидов. Те и другие формы отличаются от кристаллов либетенита Косьюнского месторождения [3], где встречаются кристаллы псевдооктаэдрического габитуса.

Химический состав либетенита отличается от изученного ранее либетенита Косьюнского месторождения [3] наличием примеси железа, которая колеблется от 0.4 до 0.6 мас. % Fe_2O_3 . Дифрактограмма либетенита аналогична эталонной.

Медно-марганцевый оксид? Среди окисленных медных руд на проявлении медистых песчаников обнаружен не диагностируемый по литературным источникам минерал черного цвета. Он встречается локально, образуя прожилки, пятнистые и дендритовидные выделения в породе. Минерал выполняет пространство между зернами кварца, окрашивая последний в серый цвет (рис. 3). Местами встречаются агрегаты черного блестящего минерала, хрупкого, похожего на битум. Попытки выделить минерал для анализа не привели к успеху, мешают кварц и турмалин. Минерал (рис. 3) изучен методом сканирующей электронной микроскопии в аншлифе.

Проведенный анализ (см. таблицу) показал переменные количества меди и марганца, атомные количества которых часто соотносятся как 1:1, но в отдельных анализах содержание марганца возрастает, и отношение изменяется до 1:1.5. Не ясна также роль

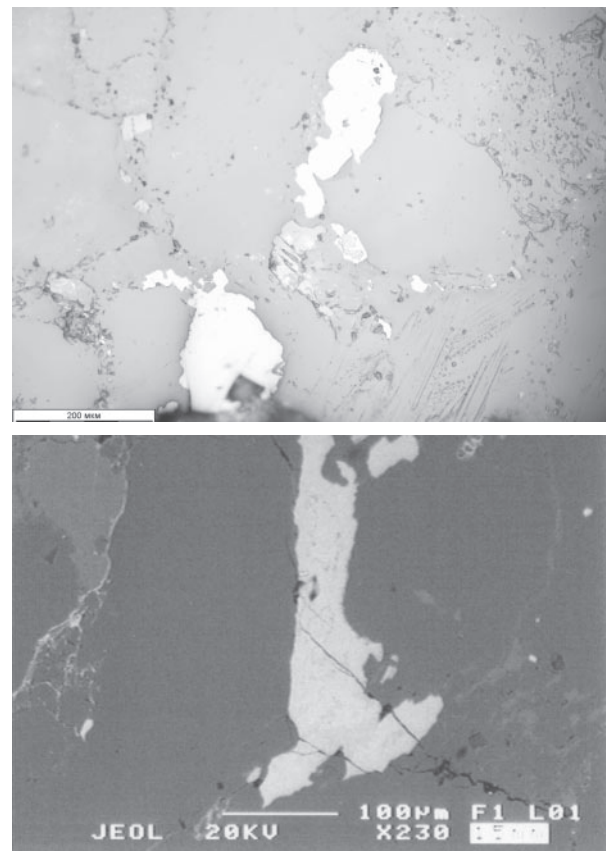


Рис. 3. Формы выделения марганцево-медного минерала (самое светлое на снимках)

Химический состав (мас. %) марганцево-медных фаз

	CuO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	Сумма
1	34.11	31.82	6.96	0.60	0.93	74.43
2	35.54	35.08	6.86	0.78	1.18	79.43
3	32.61	37.66	4.37	0.51	1.48	76.62
4	33.84	25.25	8.58	3.08	0.60	71.35
5	33.59	26.44	8.21	3.20	0.73	72.81

кремния, алюминия и бария, которые постоянно присутствуют в анализе. Судя по сумме, устойчиво не достигающей 100 %, в составе минерала возможно присутствие гидроксильных групп или воды.

Попытки получить ИК-спектр не привели к успеху, анализ показал полосы поглощения турмалина, который также черного цвета, и малахита, часто встречаемого в рудах минерала.

Высокая пористость пород этого участка, образование марганцевых фаз, фосфатов, силикатов меди и ее самородных форм свидетельствует о длительности развития зоны окисления, с другой стороны, наличие брошантита, который выделяется одним из первых минералов при окислении сульфидов и сохраняется в маловодных условиях [2] говорит о специфических условиях образования этой зоны окисления. Таковыми являются выход рудных пластов в стенке кара, способствующий механическому разрушению пород и руд и быстрому выносу растворимых

компонентов, а также образование минералов в условиях многолетней мерзлоты, при которых реализуются специфические механизмы кристаллизации, когда происходит вымораживание воды [1, 6].

Литература

1. Иванов О. П. Основные факторы развития зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты // Геохимия. 1966. № 9. С. 1095—1104.
2. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 331 с.
3. Тихомирова В. Д. Минералогия окисленных руд в месторождениях медистых песчаников на севере Урала. Сыктывкар: Геопринт. 2008. 39 с.
4. Тихомирова В. Д., Филиппов В. Н. Самородные металлы Скального участка Саурипейского рудопоявления // Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 403—410.
5. Тихомирова В. Д., Филиппов В. Н., Тюрнин П. А. Минералы меди Скального участка Саурипейского рудопоявления (Полярный Урал). // Минералогическая интервенция в микро- и наномир. Матер. Международн. минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2009. С. 163—165.
6. Юргенсон Г. А. Зона окисления в многолетнемерзлых породах // Записки ВМО, 1997. № 5. С. 15—27.

**БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ
В УЛЬТРАКАЛИЕВЫХ ВУЛКАНИТАХ ОСНОВНОГО СОСТАВА
ПОДНЯТИЯ ЕНГАНЕПЭ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)**

Д. А. Варламов¹, С. А. Онищенко², А. А. Соболева³

¹ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка; *dima@iem.ac.ru*

² ЗАО «Голд Минералс», Сыктывкар

³ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *soboleva@geo.komisc.ru*

В южной части поднятия Енганепэ в основании разреза уралид изучен поток ультракалиевых вулкаников основного состава. Породы с высокими содержаниями калия (до 9 мас. % K₂O) представляют интерес не только как весьма необычные для региона высокощелочные вулканические породы, но и в связи с обнаружением в них бессульфидной благороднометалльной минерализации, представленной мельчайшими выделениями золота и платины в ассоциации с медью, ртутью, серебром, таллием и сурьмой.

Изученные породы выходят на поверхность в районе слияния ручьев Правый и Левый Изъявож в правом борту ручья Правый Изъявож в скальном обнажении высотой от 3—4 до 12 м. Поток прослеживается согласно общему простиранию вмещающих пород на протяжении около 60 м. Мощность тела со-

ставляет около 3 м в юго-западной части обнажения (у уреза воды) и уменьшается в северо-восточном направлении до 0.6 м (в бровке склона). Вулканиды залегают в 6—7 м выше резко несогласного контакта уралид и доуралид — базальных конгломератов манитаньрдской серии позднекембрийско-раннеордовикского возраста с нижележащими вендскими отложениями энганепейской свиты, среди манитаньрдских лиловато-серых тонкозернистых песчаников и алевролитов. Душин В. А. [1] определил эти породы как эпилейцитовые тефриты и отнес их к выделенному им изъявожскому щелочно-базальтовому комплексу. Юдович Я. Э. [2] с соавторами считают, что первоначально порода была близка к щелочному пикриту и содержала лейцит, затем подверглась глубинному калиевому и углекислому метасоматозу, в резуль-

тате которого ранее выделившиеся минералы были замещены ортоклазом, гидрослюдой и карбонатами.

Для вулканитов характерна миндалекаменная текстура, массивные разности пород менее распространены. Миндалины слагают обычно 5—20 % объема породы и выполнены преимущественно доломитом, в меньшей степени кальцитом, серицитом, кварцем и хлоритом. Кроме того, в них отмечены эпидот, гематит, барит, а также тонкие прожилки ангидрита в кальците. Породы содержат 5—10 об. % порфириковых вкрапленников нацело серицитизированного и замещенного карбонатом полевого шпата. Присутствуют также единичные идиоморфные вкрапленники темноцветного минерала, вероятно, клинопироксена, замещенные хлоритом. Основная масса породы состоит из лейст полевого шпата, замещенного ортоклазом, серицитом и альбитом, а также идиоморфными и гипидиоморфными зернами темноцветных минералов, псевдоморфно замещенными хлоритом, серицитом, карбонатом, кварцем. Имеет реликтовую интерсертальную с элементами пойкилоофитовой структуру — в случае, если первичный состав лейст был плагиоклазовым, или трахитоидную структуру — если они изначально состояли из калинатрового полевого шпата. Псевдоморфозы по темноцветным минералам составляют около 10 % объема породы. В интерстициях содержится перекристаллизованное стекло, сложенное полевым шпатом и кварцем.

В настоящее время породы сложены агрегатом калиевого полевого шпата (35—40 %), серицита (5—15 %), карбоната (5—20 %), альбита (5—20 %), хлорита (5—10 %), Fe-Ti оксидов (5—8 %), кварца (3—5 %). О первичном минеральном составе вулканитов можно говорить только предположительно. Химический состав пород (см. таблицу), результаты его пересчета на нормативный минеральный состав, а также петрографические наблюдения позволяют предполагать, что первичная порода была сложена преимущественно калинатровым полевым шпатом с подчиненным количеством плагиоклаза. Оба полевых шпата представлены лейстовидными зернами. Около 10 % объема породы приходилось на пироксен, не исключается наличие первичного оливина, а также лейцита, содержание которого могло достигать 10 %.

Характерными компонентами породы являются рудные минералы Fe-Ti состава. Они представлены преимущественно ильменитом, значительно реже встречаются ульвешпинель и цинксоодержащий хромшпинелид. Рудные минералы подверглись высокотемпературному окислению, в результате которого ильменит был замещен фазой, близкой к псевдорутилу, ульвошпинель — минералами ряда ильменит-гематит, а хромшпинелид приобрел кайму с высоким содержанием титана. В породе также широко распространены футлярообразные выделения титансодержащего гематита, окаймляющие кристаллы бывшего пироксена.

Химический состав ультракалиевых вулканитов основного состава, мас. %

	2116-3	2116-4	2116-5	2116-9	380	317
SiO ₂	45.1	43.5	47.72	45.2	45.06	50.14
TiO ₂	2.34	2.42	2.55	2.47	1.71	2.24
Al ₂ O ₃	16.83	16.86	17.71	17.06	13.73	16.57
Fe ₂ O ₃	5.62	4.91	6.40	10.80	4.65	3.97
FeO	2.19	2.57	1.74	1.33	1.22	1.07
MnO	0.23	0.3	0.14	0.078	0.28	0.14
MgO	4.24	4.96	3.62	3.32	4.96	3.6
CaO	4.91	4.91	3.04	2.69	7.84	4.23
Na ₂ O	0.87	0.74	0.75	0.47	2.44	2.38
K ₂ O	8.18	7.47	8.3	9.49	5.18	7.57
P ₂ O ₅	0.33	0.36	0.38	0.35	0.26	0.32
BaO	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0.07	не обн.
П.п.п.	8.43	10.42	6.90	6.16	12.21	7.56
Сумма	99.27	99.42	99.25	99.41	99.61	99.79
H ₂ O ⁻	0.32	0.36	0.36	0.32	не опр.	не опр.
CO ₂	5.57	6.63	3.62	3.24	10.23	4.9
S _{общ.}	<0.1	0.07	0.07	0.04	0.04	не обн.

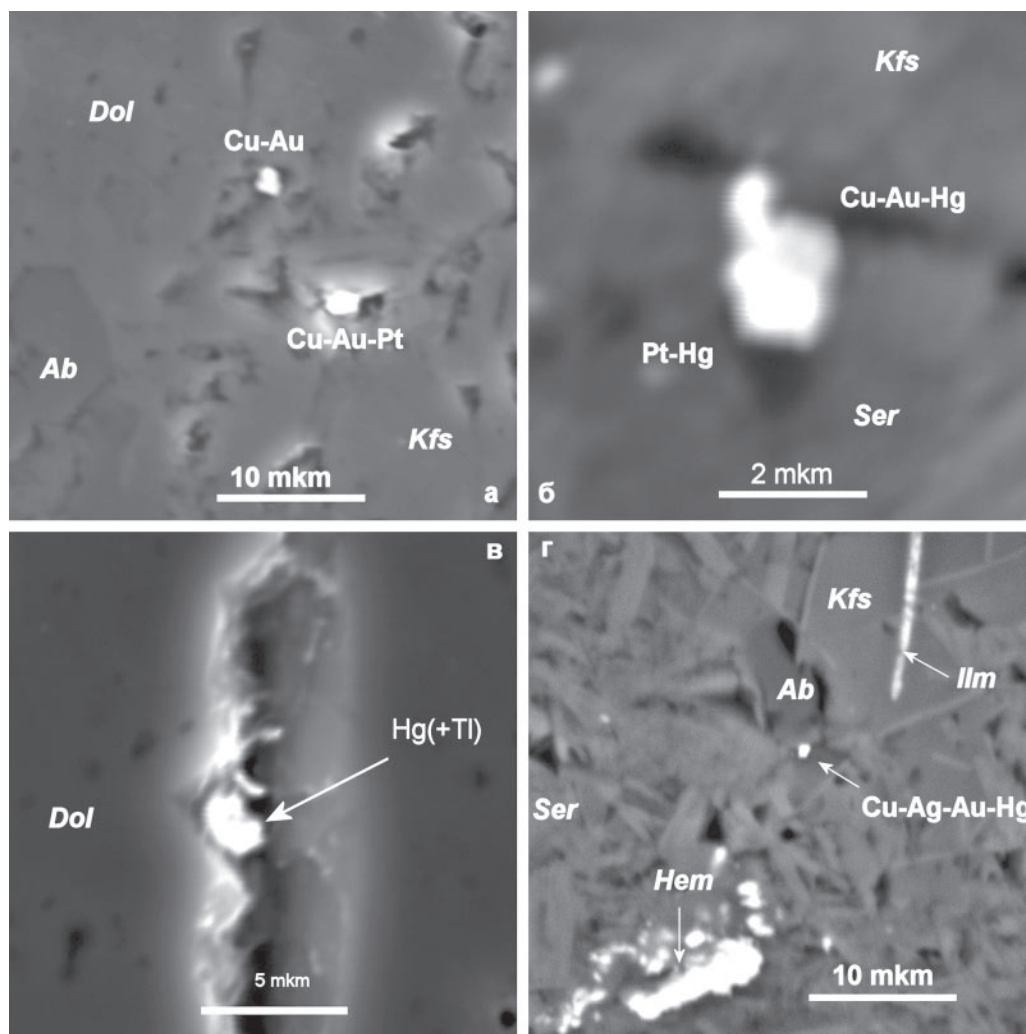
Примечание. Разности с массивной текстурой из средней части потока — обр. 2116-03, 2116-04, 2116-05; миндалекаменные разности из верхней части потока — обр. 2116-09, 380, 317. Данные по обр. 380 и 317 из [2, 3].

Акцессорные минералы чаще всего представлены идиоморфными зернами (Ce-Nd)-монацита, единичными выделениями ксенотима, фторапатита, барита (содержащего до 2 мас. % SrO), а кроме того, мелкими зернышками циркона и бадделеита,

В породах установлено присутствие **благороднометалльной интерметаллидной минерализации** различного состава. Основные компоненты минералов — Cu, Au, Hg и Pt, в подчиненном количестве присутствуют Tl, Sb, Ag. Количество выделений иногда достаточно велико — до 30—40 на 1 мм², однако, валовые определения пока не показали промышленных содержаний элементов (содержание золота в породах не превышает 3 мг/т). Как правило, размеры микровыделений минералов не превышают первых микрометров, локализованы они на стыках зерен, на границах прожилков, миндалин, рудных минералов (ильменита и футляровидного гематита), в карбонатах миндалин и заполнения «футляров» рудных минералов. В виде обычных твердофазных включений в минералах данные выделения не встречены. Формы микрозерен — округлые изометричные, реже вытянутые или занозистые

(см. рисунок). Составы выделений очень неустойчивы (с учетом того, что размеры большей части из них меньше зоны возбуждения микрозонда), однако, иногда видна даже многофазность выделений. Наиболее часто встречаются интерметаллиды состава Cu-Au (вплоть до почти чистого золота, изредка с примесями Ag, средняя пробность — 550—700), Cu-Au-Hg, реже почти чистые ртуть (глобули) и платина, также обнаружены единичные выделения фаз состава Au-Hg, Pt-Hg, Cu-Au-Pt, Au-Pt-Hg. В некоторых выделениях платины установлена значительная примесь Sb и Fe, а в ртути — примесь Tl. Отметим также находку двух микрозерен высокотанталовой фазы (до 80 % Ta с учетом матрицы).

Составы изученных фаз очень необычны (например, нахождение фазы Cu-Au в одном зерне с платиной, фазы состава Au-Hg-Pt) и неустойчивы, ассоциации элементов весьма нетипичны для месторождений и рудопроявлений благородных металлов. Наряду с приуроченностью интерметаллидов к деформационным структурам пород (сколы, трещины, пустотки, межзерновые границы и т. п.), это позволяет предположить их генезис в заведомо неравновесных ус-



Интерметаллиды благородных металлов в ультракальциевых вулканитах основного состава. Изображения даны во вторичных (б, в) и в обратно-рассеянных электронах (а, г). Электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (ИЭМ РАН)

ловиях на самых последних стадиях становления вулканического потока или даже позднее — в процессе его позднейших преобразований. Интерметаллидный характер минерализации обусловлен, по-видимому, крайне низкой активностью серы, на что указывает и отсутствие сульфидов в породах. Довольно большое количество летучих рудных элементов (Hg, Tl) указывает на возможное осаждение интерметаллидов из газовой фазы в режиме «продувки» уже сформированного лавового потока термальными флюидами на завершающих стадиях существования магматического очага.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН № 09-И-05-2002.

Литература

1. Душин В. А. Раннепалеозойский щелочно-базальтоидный вулканизм миогеосинклинальной области Полярного Урала // Доклады АН СССР. 1986. Т. 286. № 2. С. 398—401
2. Юдович Я. Э., Махлаев Л. В., Кетрис М. П. Ультракалийевый базальтоид в основании уралид хр. Енганэ-Пэ // Геохимия древних толщ Севера Урала. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 158—161.
3. Никулова Н. Ю., Юдович Я. Э., Швецова И. В. Литология и геохимия горных пород зоны межформационного контакта на руч. Изья-вож (Полярный Урал). Сыктывкар, 2007. 40 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО Российской АН; вып. 491).

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГАББРО-ДОЛЕРИТАХ ПАЙ-ХОЯ

Р. И. Шайбеков

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; shaybekov@geo.komisc.ru

Хенгурский комплекс габбродолеритовый гипабиссальный ($v\beta D_3h$) выделен О. В. Забориным [2] по р. Хенгурью, правому притоку р. Сопчаю. В составе комплекса картируются многочисленные силлы, реже дайки долеритов и габбро-долеритов, образующие широкую (до 20 км) полосу развития в пределах центрального и северо-западного Пай-Хоя. Изолированные группы силлов известны также на юго-восточном Пай-Хое и в пределах центрального выступа Карской астроблемы. Мощность тел варьирует от 1—3 до 150—200 м. Протяженность наиболее крупных силлов достигает 15—17 км. В эндоконтактах интрузий нередко ксенолиты вмещающих пород. Контакты силлов четкие, резкие, согласные, редко косо секущие. В опубликованных работах магматиты, широко развитые среди отложений Лемвинской зоны Пай-Хоя, известны также под названием центрально-пайхойского базальтоидного комплекса [7, 14].

Выделяются две группы интрузий: недифференцированные (или слабо дифференцированные) и дифференцированные.

Тела первой группы наиболее распространены, имеют однородное или симметрично-зональное (реже асимметрично-зональное) строение. Наблюдается закономерная смена пород от периферии к центру тел: эндоконтактовые микродолериты и долеритовые порфириты — мелкозернистые кварцсодержащие гломеропорфиритовые долериты — среднезернистые кварцсодержащие порфиритовидные и эвпорфиритовидные долериты — крупнозернистые и пегматоидные кварцевые долериты и габбро-долериты.

Дифференцированные межпластовые интрузии распространены ограниченно в нижних горизонтах

ордовика и обнажаются, как правило, в ядрах крупных антиклинальных структур, имеют наибольшие размеры. Слагающие их разновидности образуют вертикальную последовательность (снизу вверх): долеритовые порфириты кварцсодержащие — долериты гломеропорфиритовые мелкозернистые — габбро биотит-оливиновые — долериты оливинсодержащие порфиритовидные — долериты кварцсодержащие крупнозернистые, пегматоидные — такситовый горизонт (ассоциация пород резко различных по составу и структуре: долериты, габбро-долериты, гранофиритовые лейкодолериты, плагиоклазиты, гранофиры и т. д.) — долериты мелкозернистые — микродолериты эндоконтактовые. С дифференцированными интрузиями генетически связано сульфидное медно-никелевое оруденение. В зонах дробления в долеритах и роговиках встречены редкие гнезда (0.3—1.0 м) и кварц-аксинитовые жилы длиной первые метры с содержанием аксинита до 40 %.

Все породы относятся к нормальному ряду и являются производными толеит-базальтовой магмы. Петрографические типы и петрохимические особенности гипабиссальных нормально-щелочных магматических пород толеит-базальтовой серии, характеристика оруденения и зон ороговикования к настоящему времени детально изложены в материалах исследований О. В. Заборина [3], М. А. Маслова и др. [5], Б. А. Осташенко [7].

Согласно существующим схемам [1] возраст центральнопайхойского комплекса считался позднедевонско-раннекаменноугольным. Проведенное, в рамках геологической съемки 1 000 000 масштаба третьего поколения и исследований Института геологии

Коми НЦ УрО РАН, абсолютное датирование по единичным цирконам (U/Pb, Shrimp-II) дифференцированных и недифференцированных тел, локализованных в отложениях нижнего-среднего ордовика, позволило существенно уточнить возраст комплекса. Получено несколько конкордантных дат 370 ± 2.0 млн лет [10], 374.6 млн лет и 381.4 ± 2.0 млн лет, попадающие в интервал франского яруса. Таким образом, время внедрения силлов хорошо коррелируется с эпохой излияния оливиновых базальтов на о. Новая Земля (рейская свита нижнего франа) и верхнедевонским костиншарским габбродолеритовым комплексом. На этом основании возраст центральнопайхойского комплекса принят верхнедевонским (франским) [13]. Рядом авторов [8] предполагается гетерогенный состав центральнопайхойского комплекса с вероятностью его разделения на разновозрастные комплексы. Нашими исследованиями подтверждается наличие на окраине комплекса магматических тел габбро-долеритов пермского возраста [11].

В целях выяснения потенциальной платино-, золото- и сереброносности долеритов комплекса были отобраны определены концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) в 25 пробах пород комплекса, обогащенных сульфидами.

Определение элементов платиновой группы выполнено нейтронно-активационным методом (НАА) и методом микропробного концентрирования (МП) в центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН (г. Москва) (заведующий лабораторией — к. х. н. Г. М. Колесов).

Проведенный анализ показывает, что содержания ЭПГ во всех проанализированных образцах варьирует от низких до высоких и их сумма ограничивается пределами 0.14 — 2.29 г/т, концентрации Pt и Pd в сумме не превышают 0.47 г/т (0.11 — 0.47), золота 0.0001 — 0.24 г/т, серебра 0.011 — 1.85 г/т. Содержания Os и Ir в большинстве существенно ниже кларковых и равны соответственно 0.00001 — 0.001 и 0.000004 — 0.02 г/т. Повышенные концентрации платиноидов приурочены к наиболее дифференцированным разностям — крупнокристаллическим долеритам. Практически во всех без исключения проанализированных образцах отношение $Pt/Pd < 1$, при колебаниях этого значения от 0.05 до 0.95 , за исключением 48P-05-2 (1.1 — 1.2) и 62P-05-2 (1.74). Примечательно, что величина Pt/Pd в породах недифференцированных и дифференцированных силлов мало чем отличается. Эти значения по нашим наблюдениям, увеличиваются или уменьшаются в зависимости от содержания сульфидов (арсенидов меди, кобальта, никеля и теллуридов платины, палладия, золота). Изучение рудных минералов, с использованием микронзондового метода показало, что платиноиды (Pt, Pd) находятся в виде мельчайших каемок в сульфидах, в сростании с арсенопиритом, в виде микроразмерных фаз в кобальтине (Ac, Ag) или микровключений в галените (Pt, Pd) [12]. Сравнительный же анализ элементов платиновой группы Пай-Хоя с таковыми в известных платинометаллических месторождениях России и

мира показал, что их тренды распределения схожи, но существенно отличаются от них низкими содержаниями благородных металлов, особенно тяжелых платиноидов (Ir, Os), а содержания платины и палладия разнятся в десятки раз. Для центральнопайхойского комплекса отмечена закономерность: чем выше содержания платины, тем выше содержания палладия и рутения и ниже осмия и иридия. При анализе графика средних отношений Pt/Pd к Pd/Ir пород Пай-Хоя и других подобных проявлений, выявлено, что наши объекты можно отнести в отдельный пайхойский тип малосульфидных платинометаллических рудопроявлений (необходимо учитывать низкие содержания иридия), при этом известные проявления Норильска и Дулута выделяются в уже ранее выделенный собственный тип. Исходя из полученных аналитических данных, можно было бы сделать определенный вывод о схожести содержаний платиноидов Пай-Хоя (при условии более высоких содержаний иридия), Мончегорска и Ипока. С целью выяснения формы нахождения платиноидов в породах комплекса был проведен сравнение содержаний ЭПГ с Ni, Co и Cu, которое показывало, что Pt и Pd соотносятся друг с другом, а также с Ni, Co и Cu. Это, с одной стороны, свидетельствует о том, что даже в случае значительного скопления, сульфидов в породах комплекса не следует ожидать промышленных концентраций платиноидов, а, с другой стороны, что ЭПГ присутствуют в основных магматитах в двух формах: как интерметаллические соединения Pt и Pd с Ni, Co и Cu (в наименьшей мере) и в виде самостоятельных минеральных фаз в кобальтине, теллуридах, халькопирите, пирротине и галените.

Исходя из полученных данных были сделаны следующие выводы: породы Пай-Хоя характеризуются низкими содержаниями элементов платиновой группы, что обусловлено их присутствием в габбро-долеритах в небольших количествах. В большинстве случаев не в виде интерметаллических соединений, как ранее считали прежние исследователи [9], а в виде микроразмерных самостоятельных выделений и включений в сульфидах и породообразующих минералах, что подтверждается результатами минералогических и микронзондовых исследований [11]. Выделяется характерный тренд возрастания содержания элементов платиновой группы: $Pt > Pd > Ru > Os > Ir$. Установлено, что увеличение или уменьшение отношений Pt/Pd напрямую зависит от содержания сульфидов, что позволяет сделать вывод, на основании изучения петрогенных и малых элементов, о возможном различии в составе родоначальной магмы и ликвации сульфидной магмы при образовании равноудаленных от друг друга интрузий. Исходя из аналитических данных отношений Pt/Pd к Pd/Ir пород Пай-Хоя и известными сульфидными медно-никелевыми месторождениями, породы Пай-Хоя по элементам платиновой группы можно выделить в отдельный пайхойский тип малосульфидных платинометаллических рудопроявлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН № 23 (ранее № 14).

Литература

1. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (новая серия). Лист R-(40)-42-о. Вайгач — п-ов Ямал. Объяснительная записка / Под ред. Л. Л. Подсосова. СПб, ВСЕГЕИ, 2000, (МПР России, ВСЕГЕИ, ЗапСибГеоНац, ВНИИОкеангеология). 357 с.
2. Заборин О. В. Диабазовая формация Пай-Хоя // Магматизм, метаморфизм и металлогения Севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар. 1972. С. 41—42.
3. Заборин О. В. Основные магматические породы Центрального Пай-Хоя (Югорский п-ов). Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н. Л.: ЛГИ. 1975. 148 с.
4. Лихачев А. П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. Москва: Эслан, 2006. 496 с.
5. Маслов М. А., Костюкова Л. А. Магматические формации Севера Урала и Пай-Хоя. Воркута. 1977. 548 с. ВО КРГФ.
6. Налдрет А. Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд. СПб.: СПбГУ, 2003. 487 с.
7. Остащенко Б. А. Петрология и оруденение центральнопайхойского базальтоидного комплекса. Л.: Наука. 1979. 113 с.
8. Остащенко Б. А., Баронихин В. А. Новые данные по минералогии сульфидных руд Центрального Пай-Хоя // Тр. Института геологии Коми филиала АН СССР. Ежегодник, 1970. Сыктывкар, 1973. С. 136—137
9. Чернышев Н. М., Переславцев А. В., Кузнецов А. Н. и др. Формационные типы ультрамафит-мафитовых интрузий Пайхойской провинции и перспективы их никеленосности // Воронежский государственный университет, ТГФ “Полярноуралгеология”, R-41. г. Воронеж, 1990, 227 с.
10. Шайбеков Р. И. Долеритовое тело (Сопча) Центрального Пай-Хоя и его датирование с использованием U-Pb метода (SHRIMP II) // Материалы третьей Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле, Новосибирск: ОИГМ СО РАН, 2006. С. 246—248.
11. Шайбеков Р. И. Новые данные о сульфидной минерализации участка «Первого» (Центральный Пай-Хой) // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН. 2009. № 3 (171). С. 2—5.
12. Шайбеков Р. И. U-Pb возраст цирконов из долеритового тела юго-восточной окраины Пай-Хоя // I Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная памяти академика А. П. Карпинского, 24—27 февраля 2009 г. Материалы докладов. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. С. 528—530
13. Шакарубо С. И., Шишкин М. А., Маркина Н. В. и др. Создание комплекта Государственной геологической карты масштаба 1:1000 000 листа R-41. Отчет о выполнении работ по Государственному контракту № 03/03/12-17., Морская арктическая геологоразведочная экспедиция (ОАО МАГЭ). Пай-Хой, Печорская низменность, Карское море. Лист R-41, 2008.
14. Юшкин Н. П., Давыдов В. И., Остащенко Б. А. Магматические образования Центрального Пай-Хоя и их металлогенические особенности // Вопросы петрографии севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1972. С. 3—34. (Труды Института геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 17)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ КЕРОГЕНА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ДРУГИХ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

Д. А. Бушнева, Н. С. Бургельная, И. Д. Власов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

boushnev@geo.komisc.ru

Исследования структуры керогена имеют большое значение как в связи с нефтегазовыми приложениями — это прогноз фазового состава генерируемых флюидов и этапность нефтегазогенерации; знание структуры керогена важно для оптимизации процессов переработки горючесланцевого сырья. Полученные ранее результаты позволили нам уверенно говорить об основных структурных фрагментах макромолекулярной матрицы керогена [1] и даже предлагать модели химического строения керогена наиболее изученных нами углеродистых толщ — отложенный доманика Ухтинского района и средневожских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции [2].

В работе были исследованы породы, содержащие кероген четырех типов — I, II, II-S и III. II тип керогена характерен для доманикового черного слан-

ца, отобранного из обнажения по р. Доманик, II-S тип — для верхнеюрского горючего сланца, отобранного из обнажения по р. Важью и III тип представлен бурым углем, взятым из обнажения по р. Угольный-Вож Неченского месторождения. Для каждого образца определялись содержание $C_{орг}$ в породе (до и после эксперимента), содержание битумоида и выходы фракций. Загруженные породой и водой автоклавы помещались в печь и выдерживались при температуре 300 ± 5 °C в течение суток. Температура опыта задавалась электронным термостатом, встроенным в печь и дополнительно контролировалась хромель-алюмелевой термопарой (тип К). После вскрытия автоклава была осуществлена экстракция воды, кусочков сланца и стенок автоклава хлороформом. Растертую породу далее экстрагировали в аппарате Сокслета. Полученный эк-

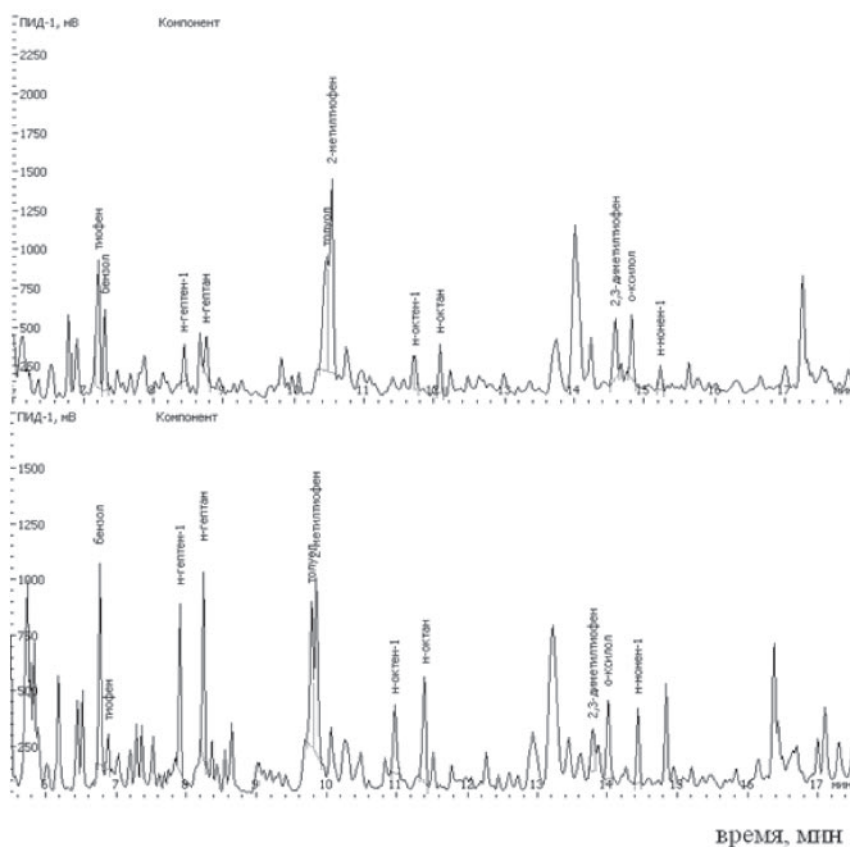
стракт разделяли на фракции (Бушнев, Бурдельная, 2003) и анализировали методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Количественный расчет осуществлялся введением насыщенного (3-метил-6,6-D₂-трикозана) и ароматического (2,3-диметил-5-(1',1'-D₂-октадецил)тиофена) стандартов в полученные экстракты. Из остатка породы выделяли кероген, экстрагировали хлороформом и исследовали на газовом хроматографе «Кристалл-2000М», снабженной пиролизической приставкой.

Для того чтобы избавиться от содержащегося в исходной породе битумоида кусочки породы предварительно экстрагировались хлороформом в аппарате Сокслета, при этом выход битумоида практически не отличался от такового для предварительно растёртой породы. Осуществление указанной процедуры позволяет с высокой степенью достоверности предполагать, что битумоид, который извлекается из породы, прошедшей обработку в автоклаве в присутствии воды является новообразованным, и его наличие объясняется катагенетическими преобразованиями, произошедшими с керогеном, содержащимся в исходной породе.

В случае всех семи изученных нами образцов наблюдается новообразование термобитума в ходе водного пиролиза. Групповой состав термобитума изучался методом жидкостной хроматографии. Установлено, что полученный в результате опыта би-

тумоид обогащен смолисто-асфальтеновыми компонентами, и обеднен углеводородами. Для изучения изменений, произошедших в химической структуре керогена, нами использовался метод пиролизической газовой хроматографии (см. рисунок). Основное изменение, оказавшееся характерным для всех исследованных образцов это повышение относительного содержания алифатических структур в составе пиролизата (это *n*-алканы и *n*-алкены-1) и резкое снижение содержания серосодержащих соединений — преимущественно тиофенов. Также наблюдается обогащение термообработанного керогена ароматическими компонентами относительно сернистых структур.

Среди полициклических биомаркеров битумоида, как наиболее важных показателей термической преобразованности, основные изменения наблюдаются в составе гопановых углеводородов битумоида. Если среди диастереомерных форм гопанов битумоида, выделенного из необработанного в автоклаве бурого угля доминируют биогенные ββ гопаны, то для термобитума того же угля характерны уже высокие концентрации αβ (нефтяных) гопанов. Аналогичная картина изменения распределения гопановых углеводородов наблюдается и в остальных образцах. Исключение составляет образец из углеродистых отложений доманика. Битумоид доманика (Д-1/30-03) является необычным — он несёт в себе признаки биодеградационных изменений. Полученные результаты



Хроматограммы продуктов пиролиза керогена, выделенного из горючего сланца V-1/5/3 до (вверху) и после (внизу) термической обработки в автоклаве

свидетельствуют, что изменения состава гопановых углеводородов фиксируют повышение термической зрелости битумоида, которое можно оценить как переход от стадии ПК₂₋₃ к МК₁.

Таким образом, проведённые исследования дали возможность смоделировать в лабораторных условиях катагенетические изменения органического вещества пород, соответствующие переходу от протокатагенеза к раннему мезокатагенезу. При этом наблюдалось образование термобитума, обогащенного смолисто-асфальтовыми компонентами и обеднённого углеводородами. Сравнительный анализ состава продуктов пиролиза керогена исходной породы и породы, подвергшейся автоклавному указывает на

значимые изменения, произошедшие в структуре нерастворимого органического вещества.

Литература

1. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Химическая структура керогена и условия его формирования // Геология и геофизика, 2009, т. 50, № 7. С. 822—829.
2. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А. Фрагмент химической структуры II и II-S типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия, 2010. № 5. С. 525—537.
3. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланцевосной толщи Сысольского района // Нефтехимия, 2003. Т. 43, № 4. С. 256—265.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТОВ КАРСКОЙ ИМПАКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

В. П. Лютюев, Н. П. Юшкин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; vlutoev@geo.komisc.ru

Одной из крупнейших импактных структур, входящих в первую десятку известных земных астроблем-гигантов, является Карская структура, расположенная в России на северо-востоке Югорского полуострова в районе устья р. Кара (рис. 1). Астроблема образовалась на участке палеозойской складчатости в результате падения космического тела. Время импактного события приходится на рубеж мел-палеоген. В импактной структуре традиционно выделяются два обособленных, но одновременно образовавшихся кратера — Карский и Усть-Карский [1, 2]. Современный видимый диаметр наиболее крупного из них — Карского кратера составляет 60—65 км. Первоначальные масштабы Карской астроблемы до сих пор определить не удалось. М. А. Назаровым с коллегами было высказано предположение о том, что Карская и Усть-Карская структуры являются следами одного кратера, первоначальный размер которого достигал 120 км [3]. Однако вертикальная мощность Усть-Карских импактитов достигает 100 м [1], что ставит под сомнение их интерпретацию как дальних выбросов Карского кратера. Формирование Карского кратера происходило в шельфовых условиях с последующим интенсивным гидротермальным преобразованием пород, повсеместным новообразованием кальцита, перекристаллизацией исходных известняков [1, 4].

В последнее время были установлены новые ЭПР-маркеры импактного процесса, фиксируемые в виде сульфитных SO₃⁻ радикалов в кальците прослоек известняков на полуострове Юкатан, осажденных при формировании кратера Чиксулуб диаметром около 180 км [6]. Именно с этим импактным событием

связан конец мезозойской эры и возникновение весьма резкой мел-палеогеновой границы. Предполагается, что обогащение кальцита SO₃-группировками, замещающими карбонатную, происходило в результате конденсации испарившихся при ударе парод мишени.

Целью данной работы было сравнительное изучение методом ЭПР первичных и пост-импактных известняков Карской структуры и выявление данных маркеров ударного метаморфизма. В качестве потенциальных реликтов известняков мишени изучена серия осколков и обособлений карбоната — кальцита (точки отбора 1, 2-10, 3, 4, 5, 6), обнаруженных в составе зювитов и тагамита (рис. 1). Кальцит обычно имеет однородное мелкозернистое строение (0.1—0.2 мм), в некоторых случаях накладываются следы частичной перекристаллизации с формированием относительно крупных кристаллических зерен. Образцы новообразованного кальцита, минерализованного на импактно-стимулированной фригидно-гидротермальной стадии, были представлены отдельными хорошо ограниченными кристаллами и кальцитовыми прожилками, секущими зювиты (точки отбора 5, 6, 7). Для сравнения была также изучена серия образцов из кварц-кальцитовых прожилков за пределами современных границ кратера (точки отбора 2-1 — 2-10).

Содержание кальцита в пробе определялось ИКС. В серии образцов из кварц-кальцитовых прожилков содержание кальцита опускалось до 50 %, остальные пробы оказались почти монокальцитовыми. Полученные спектры ЭПР представлены на рис. 2 и 3. Во всех спектрах регистрируется интенсивный сек-

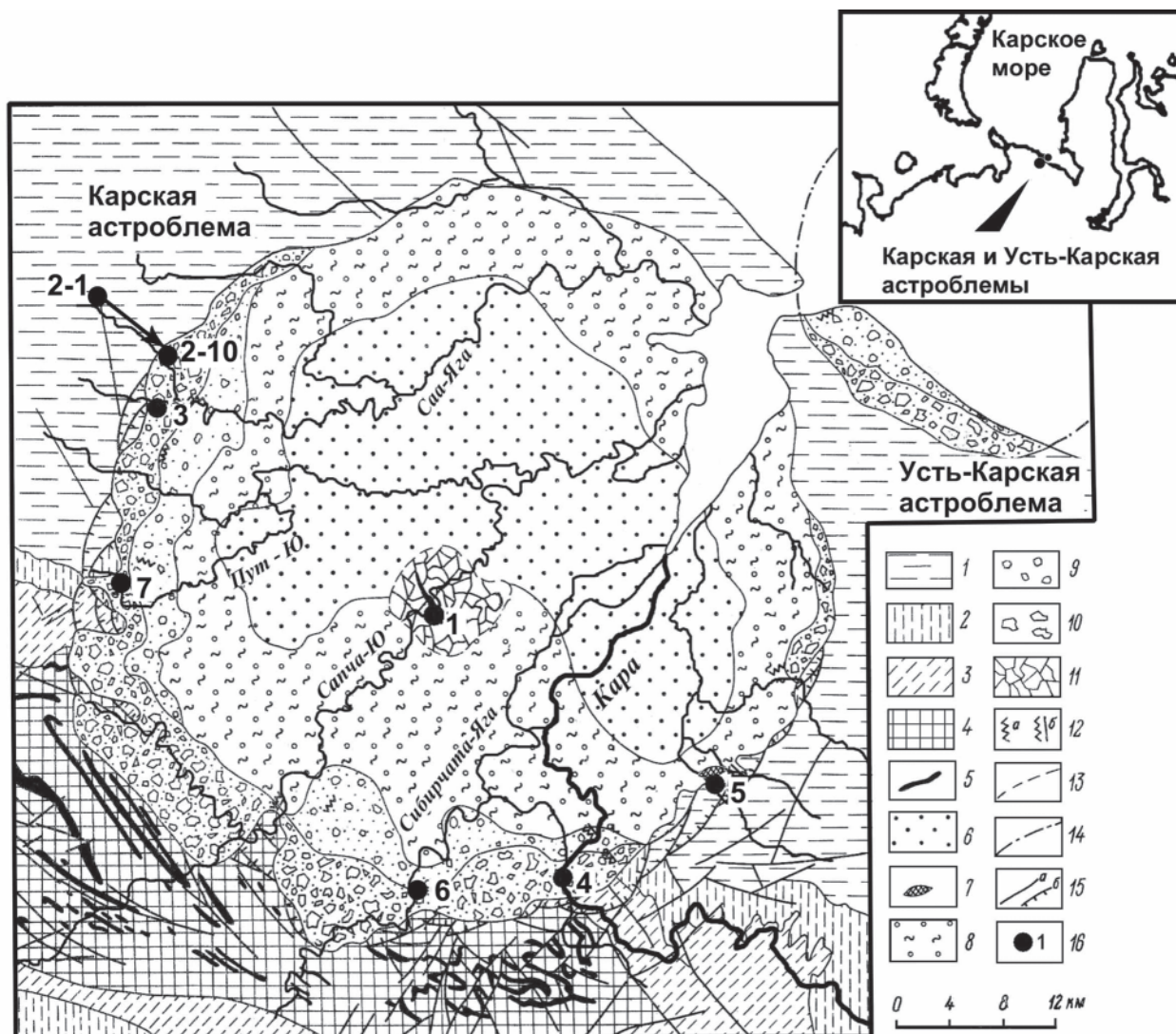


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Карской и южной части Усть-Карской астроблем [2].

1—5 — цокольный комплекс (1 — песчаники, алевролиты, аргиллиты, глинистые сланцы нижней перми; 2 — каменноугольные углисто-глинистые и углисто-кремнистые сланцы; 3 — глинисто-кремнистые сланцы, кремни, известняки и кварцитовидные песчаники девона; 4 — глинисто-кремнистые, углеродисто-кремнистые и известковистые сланцы, известняки силура и ордовика; 5 — позднедевонские долериты и габро-долериты); 6—10 — коптогенный комплекс (6 — псаммито-алевролитовые брекчии; 7 — тагамиты; 8 — лапильево-агломератовые зювиты; 9 — глыбовые зювиты; 10 — глыбовые брекчии, мегабрекчии и клипеновые брекчии); 11 — катаклазированные породы цокольного комплекса; 12 — инъекционный комплекс — кlastические дайки (а — единичные тела, б — группы тел); 13 — границы центрального поднятия; 14 — предполагаемые границы Усть-Карской астроблемы; 15 — разрывные нарушения (а — разломы, б — надвиги); 16 — места отбора образцов

стет от изоморфных примесных ионов Mn^{2+} в решетке кальцита. В спектрах ЭПР кальцита постимпактной гидротермальной стадии линии Mn^{2+} сильно уширены, интегральная интенсивность $S(Mn^{2+})$ составляет 200—380 у. е. (например спектр — Л9-93, рис. 2). Аналогичные спектры ($S(Mn^{2+}) = 250—450$ у. е.) наблюдались у серии проб из «закратерных» кварц-кальцитовых прожилок. В спектрах одних реликтовых осколков первичного карбоната, напротив, наблюдаются узкие линии, $S(Mn^{2+})$ на два порядка ниже — 0.5—3 у. е. (типичный спектр — Л4-93). В спектрах других осколков наблюдается наложение узких линий Mn^{2+} уширенные линии этих ионов (Ю20а-93 на рис. 2). Суммарное значение $S(Mn^{2+})$ составляет 80—120 у. е., будучи обязанным в основном широким компонентам. Очевидно, что такая суперпозиция спектров

связана с наличием в пробе как реликтов первичного, так и новообразованного постимпактного кальцита, что подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями.

В спектрах ЭПР образцов осколков первичного кальцита кроме линий Mn^{2+} присутствует узкая одиночная линия в области g-факторов свободных радикалов (рис. 3). На детальном записях спектров видно, что данная линия относится к аксиальному типу и по значению g-факторов ($g_{||} = 2.0022$, $g_{\perp} = 2.0036$) соответствует молекулярному ион-радикалу $SO_3^{\cdot-}$, образованным в природном радиационном поле за счет аниона SO_4^{2-} замещающего группировки CO_3^{2-} . В спектрах присутствует также малоинтенсивный сигнал аксиального центра $CO_2^{\cdot-}$. Радикалы $SO_3^{\cdot-}$ были зарегистрированы (концентрации $10^{15}—10^{16}$ сп/г)

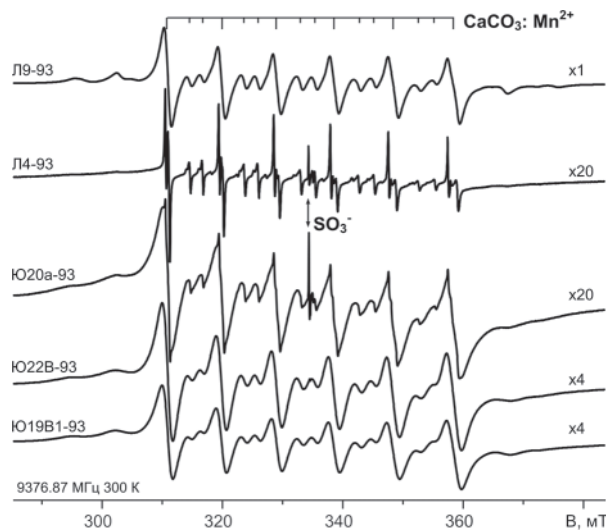


Рис. 2. Типичные обзорные спектры ЭПР кальцитов Карской астроблемы: Л9-93 — кристаллы кальцита из кальцитовых прожилков в зювитах (т. 7 на рис. 1); Л4-93 и Ю20а-93 — карбонатные осколки в зювите (т. 3 и 2-10, соответственно); Ю22В-93, Ю19В1-93 — кальцит из кварц-кальцитовых прожилков профиля 2-1 — 2-10, 2200 и 250 м от выхода зювитов на современной границе кратера

только в тех образцах кальцита, у которых спектры ЭПР иона Mn^{2+} полностью или частично представлены узкими линиями. Однако наличие следов узких линий Mn^{2+} в некоторых случаях не сопровождается интенсивным сигналом от SO_3^- .

Таким образом, по данным ЭПР, первичный ударно-метаморфизованный кальцит в отличие от пост-импактного гидротермального характеризуется снижением концентрации структурных ионов Mn^{2+} и наличием сульфитных замещений карбонатных группировок. Возможно, SO_3^- -группировки изначально присутствовали в карбонатах цокольного комплекса Карской астроблемы. Изоморфная сера достаточно часто встречается в карбонате как биогенного, так и абиогенного происхождения. Методом ЭПР она обычно регистрируется в виде пары молекулярных ион-радикалов SO_3^- и SO_2^- . В кальците известняковых прослоек в ареале осаждения продуктов выброса кратера Чиксулуб, как и в нашем случае, зафиксирован только один SO_3^- -радикал [6]. По аналогии мы допускаем, что их внедрение в решетку кальцита Карской астроблемы также произошло непосредственно при импактном событии.

Другой отличительной особенностью ударно-метаморфизованного кальцита Карской астроблемы является сильное облегчение в нем изотопного состава углерода (рис. 4), хорошо заметное в сравнении с пост-импактными карбонатами (рис. 4). Частично замещенный первичный кальцит характеризуется средними значениями параметров ЭПР и изотопно-углеродного состава. Пост-импактные выделения карбоната в породах коптогенного комплекса и из «закратерные» кварц-кальцитовых прожилков на диаграмме $\delta^{13}C - S(Mn^{2+})$ различаются не контрастно, формируя общую область высоких concentra-

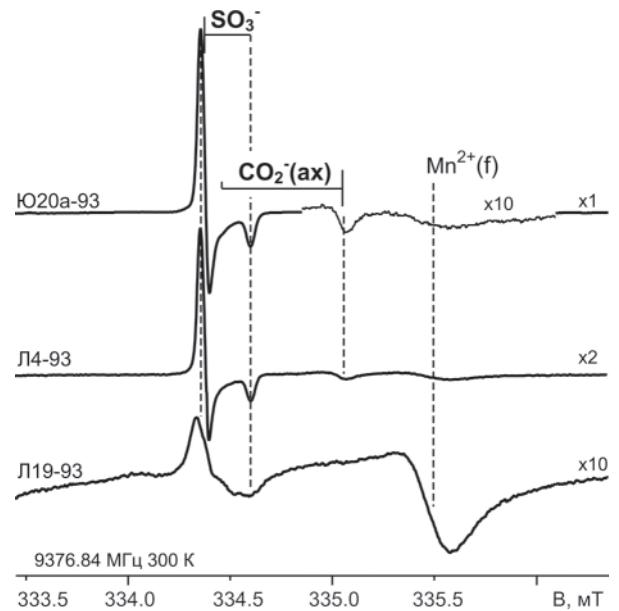


Рис. 3. Детальный спектр ЭПР образцов кальцита в области свободных радикалов: Ю20а-93 и Л4-93 — то же что и на рис. 2; Л19-93 — мелкозернистый осколок кальцита в зювите (т. 4)

ций примесного Mn^{2+} и тяжелого углеродного состава. Мы считаем, что «закратерные» кварц-кальцитовые жилы представляют пост-импактную фригидно-гидротермальную стадию эволюции минерализации в кратере.

На диаграмме коэффициентов $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ по Х. П. Тейлору дифференциация карбонатов по изотопному составу углерода и кислорода в корреляции с данными ЭПР Mn^{2+} и SO_3^- проявлены очень четко (рис. 5). Реликтам термодиссоциированного в результате ударного метаморфизма первичного кальцита отвечает весьма легкий изотопный состав углерода и низкая концентрация структурной примеси ионов Mn^{2+} . Наложенный на эти реликты в пределах кратера эпигенетический кальцит отличается более тяжелой изотопией по углероду и более легкой — по кислороду. «Закратерный» кальцит в прожилках характеризуется наиболее изотопно-тяжелым углеродом, близким к углероду первичных морских карбонатов, и явно изотопно-облегченным кислородом в сочетании с высокой концентрацией ионов Mn^{2+} . Очевидно, что описанная картина дифференциации свойств карбонатов хорошо вписывается именно в модель двухстадийного формирования минерализаций, инициированных импактным событием. Согласно этой модели, сначала в результате неполной термодиссоциации первичного кальцита появился реликтовый изотопно-легкий по углероду карбонат, а затем образовалась эпигенетическая карбонатная минерализация путем кристаллизации из ударно-стимулированных фригидно-гидротермальных растворов, источник воды которых имеет метеорное происхождение.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционным проектом 09-И-45-3002 УрО РАН.

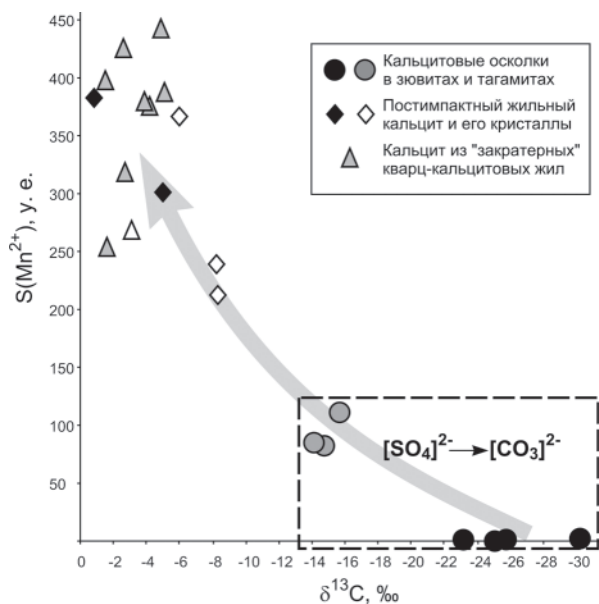


Рис. 4. Диаграмма изотопного состава углерода и характеристик ЭПР кальцита Карской астроблемы

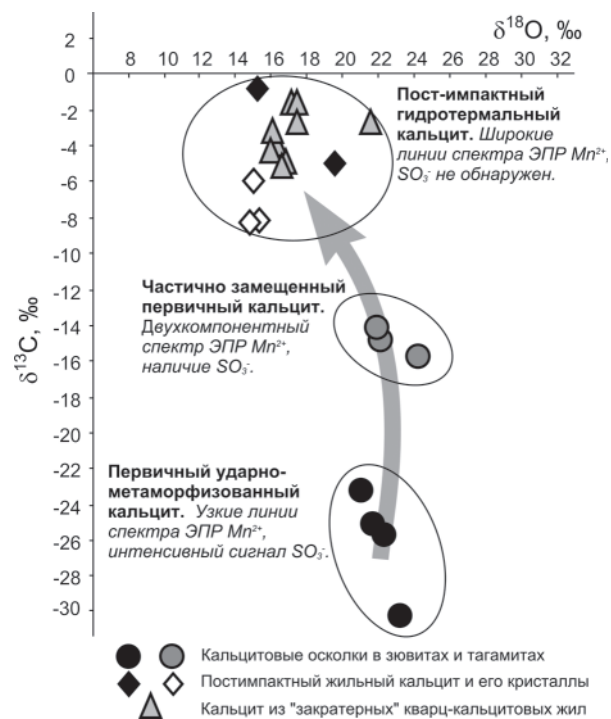


Рис. 5. Соответствие типизации кальцита Карской астроблемы по изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$) и характеристикам ЭПР

Литература

1. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы / Масайтис В. Л., Машак М. С., Райхлин А. И. и др., СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
 2. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя / Под ред. В. Л. Масайтиса. Ленинград: Наука, 1990.
 3. Назаров М. А., Бадюков Д. Д., Алексеев А. С. и др. Карская ударная структура и ее связь с мел-палеогеновым событием / Бюл. моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол. 1993. Т. 68. Вып. 3. С. 13–32.

4. Наумов М. В. Основные закономерности постимпактного гидротермального процесса // *Астрономический вестник*, 1996. Т. 30, № 1. С. 25–32.
 5. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспрпорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
 6. Griscorn D. L., Beltr6n-Lopez V. ESR Spectra of Limestones from the Cretaceous-Tertiary Boundary: Traces of a Catastrophe // *Advances in ESR Applications*. 2002. V. 18. P. 57–64.

МИНЕРАЛОГИЯ, СОСТАВ И СТРУКТУРА КАМЕННОГО ЛИТЬЯ

С. С. Помапов¹, Е. И. Чурин¹, А. М. Игнатова²

¹Институт минералогии УрО РАН, Миасс; *spot@ilmeny.ac.ru*

²ПГТУ, Пермь; *ignatovaanna2007@rambler.ru*

Каменное литье — продукт кристаллизации высокотемпературного расплава природного (основные и ультраосновные горные породы) и техногенного (металлургические шлаки, топливные золы и др.) сырья, представляющий собой искусственную горную породу, обладающую высокой абразивоустойчивостью и коррозионностойкостью [1].

Образец каменного литья, отлитый из расплава шихты (табл. 1) с добавлением хромовой руды в качестве модификатора, в виде плоскопараллельной пластины черного цвета со следами флюидальности

и толщиной 10 мм (рис. 1) был передан нам для исследования.

Технология получения каменного литья следующая. Шихту помещают в плавильную печь. За счет графитовых электродов среда в ванне печи восстановительная, что способствует не только выгоранию углерода в расплаве, но и восстановлению железа с образованием ферросилиция, осаждаемого на дно ванны. Этот сплав железа с оксидом кремния обычно сливают, как только открывают летку печи. Температура разлива расплава в формы составляет 1450 °С. Для

Таблица 1
Состав шихты и полученных образцов каменного литья, масс. %

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78
TiO ₂	0.66	0.66	0.61	0.67	0.79
Al ₂ O ₃	6.69	7.55	6.68	7.55	8.04
FeO	23.83	23.68	23.14	23.42	24.39
Cr ₂ O ₃	57.72	57.30	58.32	57.92	55.60
MgO	9.38	9.02	8.75	8.60	9.61
CaO	0.37	0.27	0.34	0.27	0.39
V ₂ O ₅	0.00	0.72	0.00	0.71	0.00
Сумма	98.64	99.21	97.84	99.13	99.60

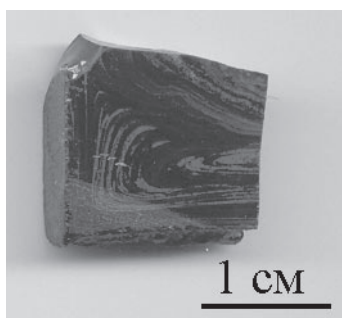


Рис. 1. Пластина каменного литья

кристаллизации отливок их загружают в кристаллизационно-отжигательную печь. Она имеет кристаллизационную зону, отделяемую от зоны отжига внутренней подвесной аркой. В зоне кристаллизации поддерживают температуру 850—900 °С, а в головной части зоны отжига возле арки 800 °С и далее температура снижается до 50—60 °С у выхода из печи. Время термообработки изделий зависит от их массивности и конструкции. Простейшие небольшие изделия, каковыми как раз и являются плитки, кристаллизуются в течение 80 минут и отжигают до 24 часов.

При микроскопическом изучении обнаруживается неоднородное строение каменного литья. Хромшпинелид с идеальной формулой (Mg, Fe)(Al, Cr)₂O₄ и реальными составами, представленными в табл. 2, образует в силикатной матрице идеальные октаэдрические кристаллы (рис. 2, слева), которые являются центрами кристаллизации для диопсида CaMgSi₂O₆.

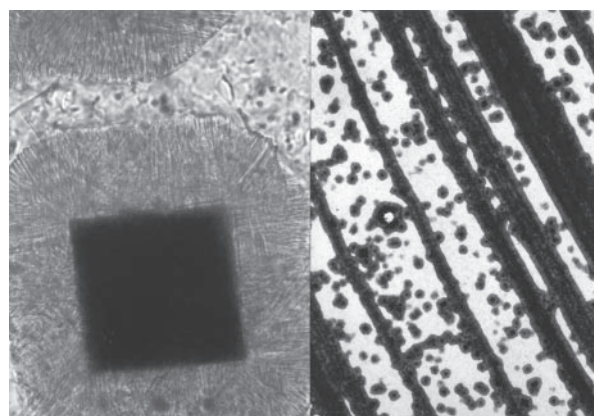


Рис. 2. Фото шлифов каменного литья. Пояснения в тексте

Диопсид же погружен в массу силикатного стекла. На рентгенограмме (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α-излучение) на фоне гало в области углов 2Θ от 14 до 40°, отвечающей силикатной стекловатой матрице каменного литья, проявлены основные линии диопсида: 3.00, 2.91, 2.56, 2.51 Е.

Диопсид в стекловатой матрице каменного литья образует линейные зоны (рис. 2, справа). Между этими линейными зонами в стекловатой массе (состав которой представлен в табл. 3) имеются локальные зоны (очаги) кристаллизации диопсида вокруг микрочастиц хромшпинелида (см. рис. 2).

Таким образом, структуру каменного литья обуславливают процессы гравитационной, кристаллизационной и ликвационной дифференциации [1].

Таблица 2
Состав хромшпинелида каменного литья, масс. %

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78
TiO ₂	0.66	0.66	0.61	0.67	0.79
Al ₂ O ₃	6.69	7.55	6.68	7.55	8.04
FeO	23.83	23.68	23.14	23.42	24.39
Cr ₂ O ₃	57.72	57.30	58.32	57.92	55.60
MgO	9.38	9.02	8.75	8.60	9.61
CaO	0.37	0.27	0.34	0.27	0.39
V ₂ O ₅	0.00	0.72	0.00	0.71	0.00
Сумма	98.64	99.21	97.84	99.13	99.60

Таблица 3

Состав силикатной матрицы каменного литья, масс. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	54.55	53.04	53.22	53.72	52.82	53.03	52.96
TiO ₂	1.73	1.62	1.76	1.86	1.68	1.61	1.63
Al ₂ O ₃	11.74	12.10	11.72	12.13	11.77	12.28	12.09
FeO	11.30	11.25	12.62	11.10	12.70	13.32	12.21
Cr ₂ O ₃	0.00	0.32	0.40	0.35	0.38	0.39	0.36
MgO	8.66	9.35	9.10	9.50	8.88	9.02	8.40
CaO	9.84	9.78	9.95	9.44	10.19	10.27	9.92
Na ₂ O	2.21	1.73	1.43	1.83	1.16	1.50	1.81
K ₂ O	0.46	0.31	0.44	0.31	0.33	0.28	0.29
Сумма	100.50	99.50	100.64	100.24	99.91	101.71	99.68

Литература

1. Игнатова А. М., Потапов С. С., Чернов В. П. Ликвация в каменном литье // Геология, поиски и комплексная

оценка твердых полезных ископаемых. Вторая научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов. М.: ФГУП «ВИМС», 2009. С. 57—59.

**АЛМАЗЫ, ЗОЛОТО И БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ
ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА:
СЫРЬЕВАЯ БАЗА, ПЕРСПЕКТИВЫ
И ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕРСПЕКТИВ НОВЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ ЦВЕТНЫХ, БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕРУДНОГО СЫРЬЯ ЖЕЗКАЗГАН-УЛЫТАУСКОГО РАЙОНА КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Е. А. Альпиев, К. К. Кашкымбаев

КазНТУ, Алматы, Республика Казахстан

beiseyev@mail.ru

Во многих сферах народного хозяйства Казахстана начата реализация Стратегии инновационно-индустриального развития Республики на 2003—2015 годы и Указа Президента РК «Концепция перехода Республики Казахстан к устойчивому развитию на период 2007—2024 годы», которая находит свое отражение в принятых Правительством программах расширения сырьевой базы действующих горнорудных предприятия, восстановление выбывающих мощностей путем диверсификации их деятельности: выявления в районах их функционирования и близко расположенных территории новых месторождений аналогичного и нетрадиционного генетического типа, вовлечения их в промышленный оборот, освоение руд богатых глубокозалегающих, скрытозалегающих, совместнозалегающих и попутноизвлекаемых полезных ископаемых, а также некондиционных забалансовых руд, отвалов и хвостов обогащения и т. д., создание новых горнодобывающих предприятия и перерабатывающих мощностей путем рационального и комплексного освоения известных и выявления новых месторождений, в том числе неметаллических полезных ископаемых с ценными свойствами, позволяющими использовать их наравне с рудными в качестве сырьевой базы материалов для высоких технологии.

Все эти мероприятия предусматривают улучшение состояния горнодобывающей отрасли промышленности в некоторых регионах Казахстана, которая характеризуется сокращением объемов добычи и переработки руд и, соответственно, производственных мощностей в связи с предстоящим истощением разведанных и утвержденных ГКЗ балансовых запасов руд, а в других привело к приостановлению деятельности предприятий. Кроме того, не осваиваются уже разведанные, крупнопромышленные по запасам и относящиеся к категории специальных по назначению, месторождения некоторых видов нерудных полезных ископаемых, что не способствует созданию на их основе специализированных предприятия по производству высокотехнологичных материалов и развитию экономического потенциала района в целом.

Среди горнодобывающих промышленных районов Казахстана важное народнохозяйственное значение имеет Жезказган-Улытауский рудный район, на территории которого размещены крупные промышленные месторождения меди типа медистых песчаников с комплексными рудами, функционирует Жез-

казганское горнорудное предприятие с одноименным медькомбинатом, находящиеся в городе Жезказган Карагандинской области. Данные предприятия, построенные и введенные в действие еще в суровые годы первых пятилеток, Великой Отечественной войны — в 1943—1944 годах и послевоенное время, под руководством и при участии академика К. И. Сатпаева, являются одним из крупнейших объектов Республики, производящие высококачественную металлическую медь, которая на Лондонской бирже принята за эталон. Попутно извлекаются рений, радиогенный осмий, свинец, цинк и благородные металлы. На данное время запасы подготовленных к выемке и переработке комплексных медных руд на самом месторождении близки к истощению и градообразующее предприятие остро нуждается в расширении сырьевой базы.

В связи с этим ведутся подготовительные работы по освоению разведанных объектов, находящихся в неблагоприятных горнотехнических и географо-экономических условиях: однотипного Жаманайбатского месторождения, где разведанные запасы медных руд находятся на 600 метровой глубине и Бошекульское месторождение медно-порфировых руд, находящееся на значительном 1000 километровой расстоянии от Жезказганского медькомбината — на территории Павлодарской области.

Важным подспорьем в решении данной проблемы могли бы послужить, по нашему мнению, проведение дополнительных прогнозно-металлогенетических исследований по оценке перспектив нетрадиционных рудопроявлении меди, никеля, платиноидов, связанных с интрузиями ультрамафитов, медно-порфировых руд, связанных с гранитоидами, медно-серебряных руд, связанных с осадочными и эффузивно-осадочными образованиями девонского стратиграфического уровня, золотополиметаллических руд, связанных с докембрийскими кристаллическими сланцами — как дополнительной сырьевой базы Жезказганского медькомбината, комплексных магнево-асбестовых, связанных с немалит-хризотилоносными апонеридотитовыми серпентинитами, родусит-микро-нанородуситовых руд, связанных с осадочными терригенно-карбонатными отложениями нижнепермского возраста, пригодных для создания и развития индустрии многофункциональных композиционных материалов, залежей особо чистого кварца в пределах месторождения Улытауской хрусталенос-

ной зоны, как сырьевой базы элитного кремния для солнечной энергетики, микроэлектроники, изделий медицинского и биозащитного назначения.

Авторы данного сообщения, в течение ряда лет, наравне с другими исследователями, в указанном районе проводили тематические НИР. Всесторонний анализ имеющихся по данному району геологических, металлогенических материалов, и материалов дополнительно собранных из фондовых и опубликованных работ других авторов по геологии, состоянию сырьевых ресурсов, медных, благородных, полиметаллических руд и других видов полезных ископаемых района и близлежащих территории, горнотехническим условиям отработки месторождений для оперативной экономической оценки и обоснования перспектив расширения сырьевой базы и удлинения срока деятельности действующего предприятия разработали геолого-генетические, формационные, рудноформационные, технолого-минералогические, геотехнологические и геолого-экономические критерии, которые значительно дополняют известные геологические методы прогноза, поисков и оценки и позволит привлечь в эксплуатацию относительно малые, находящиеся в близком расстоянии, и крупные — в некотором удалении месторождения с комплексными рудами, которые апробированы на практике горнодобывающих предприятия развитых стран.

Предварительная оценка перспектив нетрадиционных рудопроявления меди, никеля, платиноидов, свинца, цинка и новых месторождений магния и нерудных полезных ископаемых Жезказган-Улытауского рудного района проводилась путем сравнения их геолого-генетических, геолого-структурных, формационных, рудноформационных, технолого-минералогических и геолого-экономических параметров с таковыми заведомо рудоносных районов СНГ и стран дальнего зарубежья.

СООБЩЕНИЕ 1. Проявления сульфидных медно-никелевых руд

Этот тип выявленного нами оруденения [1, 2] характеризуются следующими специфическими особенностями, которые могут служить критериями их поисков и оценки: приуроченностью к дифференцированным интрузиям ультраосновных и основных пород, которые, как правило, фиксируют крупные линейные и кольцевые разрывы; при этом медно-никеленосные интрузии обладают четко выраженной псевдостратификацией и могут быть представлены одиночными крупными массивами, либо группой массивов небольших порою, незначительных размеров и ассоциируют с вулканогенно-эффузивными образованиями (габбро-диабазами, кератофирами, альбитофирами и их туфами) и вместе с этим комплексом пород залегают среди гнейсов и кристаллических сланцев докембрия; в геотектоническом отношении рудоносные массивы и связанные с ними месторождения сульфидных медно-никелевых руд размещаются в пределах щитов, платформ и склад-

чатых областей; в последнем случае рудоносные интрузии пространственно размещаются в пределах «промежуточных» структур типа остаточных геосинклиналей, где формируются в завершающей стадии орогенического цикла; большинство месторождений имеет магматическое (ликвационное) происхождение.

Проявление сульфидных медно-никель-кобальтовых с платиноидами руд, названное Каратургайским в Северном Улытау, было впервые обнаружено нами в 1967 году [1] изучении асбестоносности ультраосновных массивов, входящих в группы выделенных Ю. А. Зайцевым [6] Западно- и Восточноулытауских поясов ультраосновных и основных пород, которые имеют большую видимую протяженность порядка 400 км.

В последствии было установлено, что сульфидная минерализация присутствует почти во всех массивах (более 227) ультрамафитов обоих поясов, но должной оценки до сих пор не получила. Сопоставление геологических ситуации проявления промышленных медно-никелевых месторождений и других присущих им параметров с таковыми проявлении сульфидных медно-никель-кобальтовых с платиноидами руд Жезказган-Улытауского района, в частности, изученного нами Каратургайского рудопроявления показали близкое их сходство. Эти сходства выражаются в следующем: а) в геолого-структурном аспекте — принадлежностью района распространения рудоносных мафит-ультрамафитовых пород к полуплатформе по Д. Г. Сапожникову [7] или остаточной геосинклинали по А. В. Пейве и В. М. Сеницину [8]; приуроченностью рудоносных массивов к глубинным линейным разломам регионального (Западно- и Восточноулытауские пояса ультраосновных и основных пород в целом) и кольцевым структурам местного (Каратургайские, в частности) значения, проходящим по границе Улытауского антиклинория и Тургайской синеклизы; расположением интрузий ультрамафитов и мафитов в краевой зоне срединного массива по Ю. А. Зайцеву [6], образованного кристаллическими сланцами докембрия и их ассоциация с вулканогенно-осадочными породами — эффузивными диабазами, кварцевыми кератофирами и их туфами б) в формационном аспекте — наличие многочисленных массивов мафит-ультрамафитовых пород и многофазный характер их формирования; в) в рудноформационном аспекте — наличие частично оруденелых массивов мафит-ультрамафитовых пород с вкрапленной сульфидной минерализацией, состоящей из устойчивой ассоциации рудных минералов: халькопирита, пентландита, пирротина (троилита), сперрилита и магнетита, являющейся классической для магматогенных сульфидных медно-никелевых месторождений.

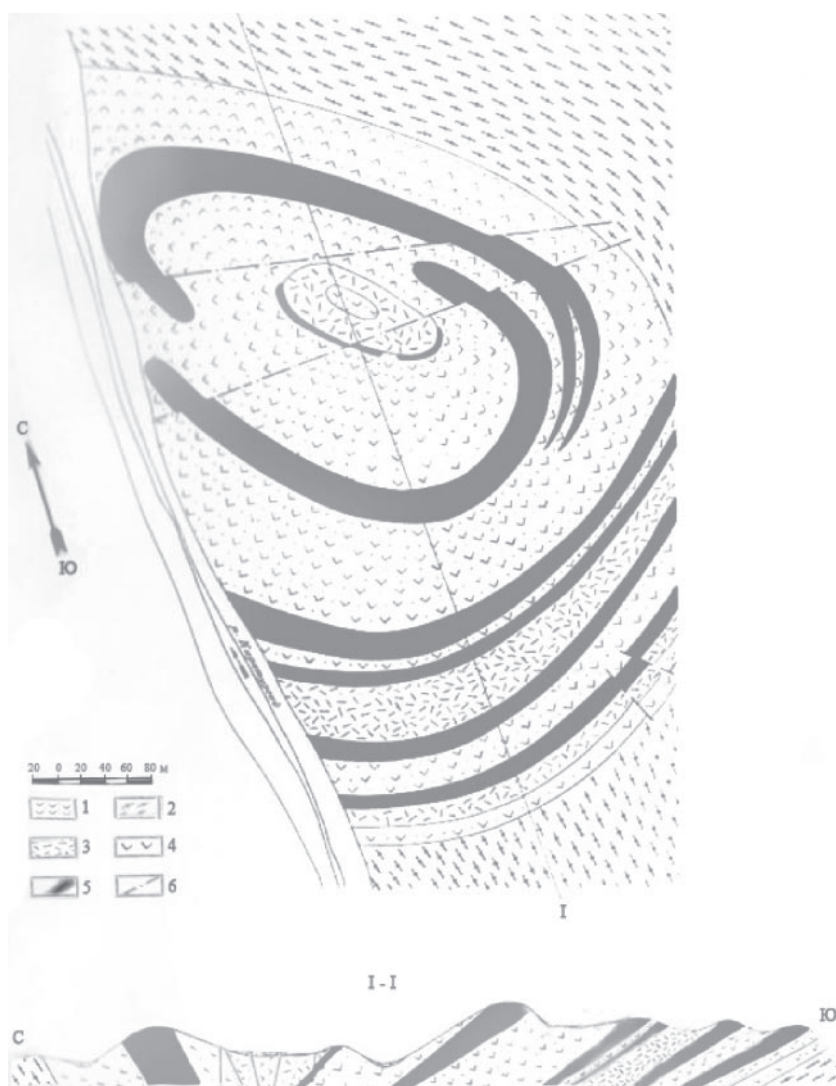
Н. П. Михайлов и Ю. Л. Семенов [9], впервые изучавшие эти массивы ультрамафитов выделили их под названием «каратургайского пикрито-диабазового комплекса» предположительно пермо-триасового возраста, допуская генетическую связь этого комплекса с проявлениями раннемезозойского базальтоидного

вулканизма Тургайского прогиба. Позже И. И. Вишневская, И. Ф. Трусова [10], на основе детального изучения петрографии и петрохимии установили принадлежность этих пород к габбро-перидотитовой формации, тесно ассоциирующей обычно с породами спилитокератофировой толщи рифейского возраста, столь характерной для офиолитового комплекса Восточного Казахстана. На основании же изучения взаимоотношений палеозойских гранитоидов бассейна р. Башке-Мике, правого притока р. Каратургай и оруденелых перидотитов И. И. Вишневская, И. Ф. Трусова пришли к заключению, что возраст последних не может быть моложе девона, так как постмагматические растворы палеозойских гранитоидов вызвали серпентинизацию перидотитов, превращая их далее в актинолитовые, тальк-тремолитовые и тальк-хлоритовые сланцы, а вмещающие вулканогенные породы подвергали ороговикованию с наложением на них интенсивной сульфидной колчеданно-полиметаллической минерализации.

Нам представляется, что в пределах Западно-Улытауского пояса выделяются две фазы внедрения

мафит-ультрамафитов, различающиеся по возрасту, степени метаморфизма, рудоносности и располагающиеся в различных структурных этажах. К первой фазе относится апоперидотитовые серпентиниты с хризотил-амфибол-асбестовой и асбестиновой минерализацией, а ко второй фазе — перидотиты (верлиты), несущие сульфидное медно-никелевое оруденение и имеющие линзовидно-вытянутую форму, а иногда образующие кольцообразное и дугообразное строение. В последнем случае перидотитовые интрузии можно рассматривать как конические тела, образовавшиеся при внедрении ультраосновной магмы по готовому вулканическому резервуару, который был сформирован породами спилитокератофировой толщи, и, падение которого, также как интрузивных тел, довольно крутое. Перидотиты и габбро-диабазы имеют силловый (пластовый) характер залегания, многоярусное строение и в виде субпараллельных тел располагаются внутри вулканогенных пород, чередуясь с ними (см. рисунок).

В вертикальном разрезе кольцевые структуры имеют асимметричную пологоконическую форму и



Схематическая геологическая карта кольцевой структуры.

1 — кайнозойские отложения, 2 — кристаллические сланцы и гнейсы докембрия, 3 — габбро-диабазы, 4 — кварцевые кератофиры и их туфы, 5 — перидотиты, 6 — тектонические нарушения

относятся к вулканокупольным тектоническим структурам, формирование которых, по существующим представлениям [11, 12], происходит в орогенных зонах складчатых областей в результате воздействия на кровлю вертикальных сил — крутосклонного магматического резервуара. Такой механизм образования кольцевых структур изученного нами района наличием на площадях их распространения 2 крупных магнитных аномалии, выявленных геофизиками Аркалыкской экспедиции (Р. Я. Заяц и др., 1960 г.): аномалия интенсивностью 2000 гамм, вызвана интрузивными телами ультраосновного состава, лежащими на глубине 95—250 м и имеющими форму вертикального пласта небольшой мощности — порядка 60—240 м; а глубинная аномалия интенсивностью 1000—2000 гамм также вызвана массивом ультраосновных пород, но имеющим мощность уже порядка 1000—3000 м, вертикальное и крутое падение и большое распространение на глубину. Таким образом устанавливается пространственная и генетическая связь перидотитов и габбро-диабазов кольцевых структур с более крупными интрузивными массивами ультрамафитов аналогичного состава, залегающими на значительной глубине, что позволяет считать каратургайские перидотиты апофизами или отщеплениями последних.

Мощность тел перидотитов достигает от 1.5 до 20—30 м. Длина их достигает 500—600 м. Сульфиды встречаются в виде вкрапленников округлой и каплевидной форм. Размеры их колеблются от 1 до 5—7 мм. Иногда наблюдается пятнистые скопления сульфидов размером до 2 см² и прожилки длиной до 5—7 см при ширине до 1 см, количество которых по падению пластов заметно увеличивается.

Наиболее богаты сульфидами перидотиты кольцевых структур, где содержание сульфидов в отдельных телах достигает 7%. Минеральный состав сульфидов довольно постоянен и представлен по степени распространенности: халькопиритом, пентландитом, пирротинном, магнетитом, сперриллитом, миллеритом, никелином т. е. классической ассоциацией рудных минералов, постоянно присутствующих в рудах магматогенных сульфидных медно-никелевых месторождений. При этом сульфидное медно-никелевое оруденение приурочено только к перидотитам, в то время как в габбро-диабазе сульфиды отсутствуют.

Изложенные выше особенности Каратургайского проявления сульфидных медно-никелевых руд указывает их близкое сходство с сульфидными медно-никелевыми месторождениями Печенги [13] как по структуре, так и приуроченностью сульфидного оруденения преимущественно к перидотитам и по генезису. Оруденелые перидотиты и ассоциирующие с ними габбро-диабазы Каратургайского рудопроявления фиксирует такой же глубинный разлом, как и Печенгские, аналогом которого является является Западно-Улытауский глубинный разлом, к которому приурочены вулканогенные породы спилитокератофировой толщи. Перидотиты и габбро-диабазы вне-

дрялись вслед за ними после их формирования по готовым вулканическим каналам, но тектонические разрывы в данном случае пересекали всю земную кору и достигали подкорового субстрата (перидотитового слоя или слоя сиальмы). Расслоение перидотитовой магмы в момент внедрения по трещинам напластования в толщу вулканогенных пород и быстрое остывание отдельных малых порций магмы повсюду способствовало ликвации сульфидного расплава в так называемые «донные» части интрузий и сульфиды остались в массе породы в виде капель-вкрапленников.

Такую же закономерность в локализации сульфидного медно-никелевого оруденения в перидотитах (метAPERИДОТИТАХ) Печенгских месторождений отмечает Г. И. Горбунов [13]. По его данным в пологопадающих перидотитовых массивах Печенгского рудного района не наблюдается обогащение сульфидными вкрапленниками их лежачего и висячего боков, как это характерно для сульфидно-медно-никелевых интрузий других районов (Норильские, Седбери и др.). В то же время, наиболее обогащенными сульфидами оказались прикорневые части упомянутых массивов. Эта особенность медно-никелевого оруденения Г. И. Горбуновым рассматривается как наличие вертикальной зональности в локализации залежей сульфидных руд в перидотитовых интрузиях Печенги, имеющее важное поисковое значение и сформулирует его следующим образом: «концентрация сульфидного медно-никелевого оруденения в наклонно-залегающих интрузивах постепенно увеличивается в направлении их падения и достигает максимальной величины в прикорневых частях».

Такие же признаки обнаруживаются и в локализации сульфидного медно-никелевого оруденения в перидотитах Каратургайских проявлений. Поэтому рекомендуется исследовать прикорневые части ряда наклонно и круто залегающих массивов направленным бурением.

С целью оценки технологических свойств вкрапленных руд было проведено опробование всех массивов перидотитов, слагающих одну из кольцевых структур района распространения оруденелых перидотитов. Общий вес технологической пробы составлял 3 тонны. Судя по результатам выделенных комбинированными флотационными и геотехнологическими методами среднее содержание сульфидов во вкрапленных рудах составляет 7—9%. Выделенный концентрат далее был разделен на фракций и подвергнут всем видам анализа. Пересчет химических анализов проб на минералогический состав показал содержание в них, %: пирротина — 45—54, пентландита — 25—30, халькопирита — 15—25, магнетита — 1, никелина — 4.5, кобальтина — 0.5, сперрилита — 2, миллерита — 0.5. Кроме того в магнитной фракции содержатся, %: магнетит и титаномагнетит — 82.7, ильменит — 7.2, хромит — 5.6. Диагностика минералов была подтверждена рентгеноструктурным анализом. Среднее содержание в изученных

пробах цветных и благородных металлов составляет: Ni — 11 %, Cu — 9 %, Co — 0.18 %, Pt — 5 г/т, Pd — 16 г/т, Au — 0.5–0.9 г/т. Таким образом минералогический и вещественный состав сульфидных медно-никелевых руд Каратургайского проявления дополнительно подтверждают их сходство с таковыми месторождений аналогичного генетического типа промышленного масштаба. Кроме того, Каратургайское проявление медно-никелевых руд выгодно отличается от Печенгских наличием во вмещающих пиритотиты породах спилитокератофировой толщи, пространственно и генетически связанного с ними колчеданно-полиметаллического оруденения, представленного пирит-халькопирит-сфалерит-галенитовой ассоциацией минералов, т. е. оно представлено группой двух совмещенных рудных формации [14]. Как показали проведенные эксперименты, выполненные в ряде стран платиноиды и медь данного объекта могут оказаться пригодными для производства высокотехнологичных изделий медицинского назначения: медь для лечения красной волчанки, платина — для лечения трудноизлечимых и стойких заболеваний.

Приведенные данные позволяют утверждать о потенциальной перспективности массивов мафит-ультрамафитовой формации и ассоциирующихся с ними вулканогенных пород на нахождение в районе их распространения промышленных концентрации комплексных сульфидных медно-никелевых и колчеданно-полиметаллических руд, могущих служить дополнительной сырьевой базой действующего Жезказганского медькомбината и для организации производства высокотехнологичных материалов ответственного назначения. В связи с этим рекомендуется провести там более детальных оценочных и геолого-разведочных работ.

Литература

1. Бейсеев О. Б. Сульфидное медно-никель-кобальтовое оруденение в массивах ультраосновных и основных пород бассейна реки Каратургай (Северный Улытау). Алма-Ата.: ОНТИ КазИМСа, 1968. 55 с. (Заявка).
2. Бейсеев О. Б. О геологических основах поисков сульфидных медно-никелевых руд в Северном Улытау // Геология, разведка и методы изучения месторождений полезных ископаемых. Алма-Ата.: КазИМС. 1969. С. 55—57.
3. Коровяков И. А. К вопросу о размещении сульфидных медно-никелевых месторождений // Минеральное сырье. Вып. 5. 1962.
4. Глазковский А. А. Никель. Оценка месторождений при поисках и разведках. М.: Госгеолтехиздат, 1963.
5. Годлевский М. Н. Магматические месторождения // Генезис рудных месторождений. М.: «Недра», 1968.
6. Зайцев Ю. А. Герцинская тектоническая структура западной части Сарысу-Тенизского водораздела и Улытау. М.: Изд-во МГУ, 1961.
7. Сапожников Д. Т. Тектоника западной части Казахской складчатой страны // Тектоника СССР. Т. I. М.: Изд-во ИГН АН СССР. 1948.
8. Пейве А. В., Синицин В. Н. Некоторые основные вопросы учения о геосинклиналях // Известия АН СССР, сер. геол. № 4. 1950.
9. Михайлов Н. П., Семенов Ю. Л. Каратургайский пикрито-диабазовый комплекс в Казахстане и некоторые вопросы петрологии пикритов // Советская геология. № 3. 1965.
10. Вишневская И. И., Трусова И. Ф. Западно-Улытауский пояс ультраосновных и основных пород // Известия ВУЗов, сер. геол. и разведка, № 11. 1967.
11. Гзовский М. В. Соотношения между тектоническими разрывами и напряжениями в земной коре // Разведка и охрана недр. № 11. 1956.
12. Richey X. E. Scotland: The Tertiary volcanic districts // Edinburgh Geol. Survey and Mus. Dept. Scand Indus. 1943.
13. Горбунов Г. И. Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М.: Недра, 1968.
14. Бейсеев О. Б. и др. Геология и рудоносность гипербазитов и вмещающих толщ Северного Улытау // Материалы VI Всесоюзного металлогенического совещания по проблемам металлогении Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток, 1971.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АЛМАЗОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ, ИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И РОССЫПНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН Республики Саха (Якутия), Мирный
nnzinchuk@rambler.ru

Алмаз, как известно, полигенный минерал, образующийся не только в условиях земных недр, но и при сверхскоростном соударении космических тел с землёй. В настоящее время известно два основных генетических типа алмаза — мантийный и коровый. Первый образуется в кимберлитах и лампроитах. Второй — характерен для месторождений ударно-метаморфогенного и динамо-метаморфогенного типов. Характерной особенностью промышленных месторождений, связанных с кимберлитами и лампроитами является их преимущественная приуроченность к трубкам взрыва. В некоторых редких случаях экономически рентабельные концентрации алмазов наблюдаются в дайках, тесно связанные с диатремами кимберлитов. Два других типа коренных месторождений алмазов локализуются в коровых породах. Алмазы в них обычно мелкие и могут они использоваться только для технических целей.

Наиболее детально нами изучены алмазы в пределах Якутской кимберлитовой (алмазоносной) провинции, занимающей северо-восточную часть Сибирской платформы. Характеризуемая провинция с юга на север протянулась примерно на 1500 км — от Мало-Ботуобинского района почти до моря Лаптевых и с запада на восток на 1000 км от Харамайского поля в Красноярском крае до р. Лена. В пределах Сибирской платформы открыто более 1000 кимберлитовых тел (трубок, даек и жил) и установлено широкое проявление россыпной алмазоносности в современных отложениях и разновозрастных вторичных коллекторах. Кимберлитовые тела располагаются крайне неравномерно и группируются в 25 полей, которые объединяются в восемь обособленных районов. Алмазоносных только около 150 кимберлитовых тел, из которых промышленно отрабатываются первые их десятки. Россыпи и россыпные проявления различных генетических и морфологических типов установлены в Мало-Ботуобинском, Средне-Мархинском, Далдыно-Алакитском, Муно-Тюнгском, Анабарском, Средне- и Нижне- оленёкском, Приленском и других алмазоносных районах. Возраст их различен — от позднепалеозойского и мезозойского до неоген-раннечетвертичного и современного. Несмотря на большие объёмы проведённых геологоразведочных работ остаются открытыми пока остаются вопросы о коренных источниках алмазов во многих алмазоносных районах и в первую очередь в богатых россыпях северо-востока Сибирской платформы.

Многообразие разновидностей алмаза в кимберлитовых трубках находит своё объяснение с позиций полигенеза и типоморфизма этого минерала, его глу-

бинного происхождения в кимберлитах различного возраста и генезиса, а также дезинтеграции при внедрении кимберлитовой магмы. Полигенез и типоморфизм алмаза в кимберлитовых диатремах вполне очевидны и хорошо объясняются с точки зрения его генетической связи с различными по составу мантийными породами. В свою очередь, в эпигенетическую стадию в процессе катаклаза мантийных пород преобладающая часть кристаллов подвергается пластической деформации и в меньшей степени механическому дроблению. Большинство из них выносятся магматическим расплавом в виде освобожденных из пород кристаллов и их обломков, но наряду с этим часть кристаллов переносится в ксенолитах глубинных пород. Ультраосновная магма обогащена активными к алмазу компонентами, которые вызывают его растворение на глубине. При остывании кимберлитового расплава первичные формы роста кристаллов алмаза преобразуются: на поверхности граней появляются фигуры травления, происходит образование кривогранных поверхностей с характерными скульптурами. В некоторых случаях процесс растворения вызывает существенное преобразование форм роста, что приводит к развитию типичных кривогранных форм растворения кристаллов алмаза — ромбодекаэдров и додекаэдров по октаэдрам, тетрагексаэдров и додекаэдров по кубам. Разнообразие облика алмазов в каждой кимберлитовой диатреме и отличие их при сравнении разных месторождений обуславливается различным количественным соотношением разновидностей кристаллов и поликристаллических образований и неодинаковой степенью воздействия на них эпигенетических процессов. Процессы коррозии алмазов могут происходить и в приповерхностных частях кимберлитовых тел в условиях повышенной фигуритивности кислорода и в присутствии H_2O в процессе автотоморфизма и метасоматоза кимберлитов при их серпентинизации с выделением магнетита, вызывающего образование каверн.

Установлена специфика не только алмазоносных районов и полей, но и отдельных кимберлитовых тел и слагающих их фаз внедрения по алмазоносности, распределению алмазов по крупности и среднему весу, морфологии и физическим свойствам (см. таблицу). В пределах отдельных фаз внедрения кимберлитов распределение алмазов по типоморфным особенностям довольно однородное. При этом уровень алмазоносности индивидуален для каждой фазы, т. е. изменение её с глубиной определяется только соотношением различных фаз внедрения. Первичные осо-

**Характеристика алмазов из кимберлитов, их коры выветривания
и некоторых древних россыпей Сибирской платформы**

Признаки алмазов (в %)	Кимберлиты трубки Мир		Кора выветривания на трубке им. XXIII съезда КПСС	Мезозой- ская алма- зоносная россыпь	Верхне- палеозой- ская алмазо- носная россыпь
	1 этап введ- рения	2 этап введ- рения			
<i>Класс крупности</i>					
крупный	6.0	7.0	10.8	17.8	40.2
средний	29.0	39.0	38.7	43.2	49.8
мелкий	65.0	54.0	50.0	37.8	9.8
<i>Габитус</i>					
октаэдрический	58.0	60.0	75.4	70.5	68.8
комбинационный	31.0	27.0	19.8	25.9	24.1
ромбододекаэдрический	11.0	13.0	4.8	3.6	6.3
<i>Морфологические типы</i>					
плоскогранный	4.0	5.0	6.6	19.1	13.6
с параллельной штриховкой	3.0	5.0	1.4	0.9	0.3
со сноповидной штриховкой	13.0	15.0	42.5	8.9	26.2
с занозистой штриховкой	41.0	38.0	-	24.6	16.2
с округлоступенчатыми гранями	40.0	40.0	3.4	2.0	3.2
с блоковой скульптурой	5.0	4.0	7.6	0.8	7.7
с полицентрич. растущими гранями	30.0	29.0	19.0	37.2	31.4
округлые кристаллы	-	-	-	5.8	0.2
<i>Степень сохранности</i>					
целые	20.0	38.0	34.0	23.5	20.0
повреждённые	39.0	39.0	61.1	65.5	77.6
осколки	41.0	23.0	4.9	11.0	2.4
<i>Микродефектность</i>					
двойники	10.0	7.0	10.5	17.6	13.1
сростки	8.0	11.0	17.1	12.4	9.0
кристаллы с включениями графита	20.0	15.0	22.0	21.0	9.3
<i>Окраска</i>					
бесцветные	58.0	57.0	30.0	80.0	61.1
окрашенные	18.0	11.0	70.0	52.0	13.3
дымчатые	28.0	20.0	-	18.0	25.6
<i>Характер свечения в УФ-лучах</i>					
синее	29.5	27.4	33.0	50.0	68.3
зелёное, жёлтое, оранжевое	37.4	13.8	29.1	8.0	4.2
неопределённое	24.5	20.7	24.8	22.0	13.8
несветящиеся	8.3	38.0	13.1	20.0	13.7
<i>Интенсивность</i>					
рентгенолюминесценции (усл. един.)	0.6	1.28	2.8	1.0	0.28
Алмазоносность (условные единицы)	1.45	13.40	30.0	высокая	высокая

Примечание. Составил Н. Н. Зинчук с использованием совместно опубликованных с К. П. Аргуновым и В. Р. Захаровой (1985—1990) материалов.

бенности алмазов, определяемые условиями их кристаллизации, подвержены вторичным изменениям в постмагматических и гипергенных условиях. В результате каталитического окисления в постмагматических и гипергенных условиях, нередко на алмазах образуются шрамы, каверны и каналы по плоским и линейным скоплениям дефектов структуры. Высокие внутренние напряжения, связанные с нарушениями кристаллической решётки, обуславливают развитие коррозионного растрескивания вследствие адсорбционного понижения прочности. Максимальным изменениям подвергаются дефектные кристаллы с различной окраской, полосами пластической деформации, включениями с высокими внутренними напряжениями. В коре выветривания кимберлитов процесс доминирующего разрушения дефектных кристаллов, преимущественно поражённых постмагматическими изменениями, продолжается, отчего комплекс алмазов «вызревает» за счёт относительного обогащения более качественными индивидами и некоторого повышения среднего веса, обусловленного потерей при

обогащении самых мелких продуктов самопроизвольной диспергации алмазов.

Основным эволюционным фактором в процессе формирования россыпей алмазов при размыве кор выветривания является механический износ (см. таблицу). Он обуславливает додрабмливание трещиноватых кристаллов и появление на них признаков истирания. По особенностям механического износа кристаллов выделяются «мало-ботуобинский» тип износа, выражающийся в выкрашивании контрастных морфологических элементов, «приленский», характеризующийся развитием по кристаллам шероховатой механогенной поверхности и др. Максимальной степени износа алмазы достигают в прибрежно-морских условиях, тогда как в континентальных россыпях основные изменения обусловлены додрабмливанием трещиноватых кристаллов. Знание и учёт закономерностей изменения алмазов в процессе россыпеобразования позволяет восстановить основные черты первичного облика алмазов и на этой основе прогнозировать их месторождения.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА КИМБЕРЛИТАХ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН Республики Саха (Якутия), Мирный
nnzinchuk@rambler.ru

На территории Восточно-Европейской платформы кимберлитовые породы наиболее изучены в пределах Зимнебережного района, пространственно расположенном в 100—140 км к северо-востоку от г. Архангельска, раздёлённого на пять кимберлитовых полей: Золотицкое (трубки Ломоносовская, Пионерская, Картинского-1 и -2, Архангельская, Снегурочка, Поморская, Кольцовская, Первомайская и др.); Верхотинское (Верхотинская, Волчья, Осетинская, Майская и др.); Кепинское (Шочинская, Октябрьская и др.); Мельское (известен один силл); Полтозерское (многочисленные трубки базальтоидов). В строении осадочного чехла в пределах локализации трубок взрыва Зимнебережного района выделяется три структурных яруса: рифейский объединяет слабометаморфизованные отложения среднего и верхнего рифея мощностью до 2 км, вендский представлен толщей переслаивания песчаников, алевролитов и аргиллитов общей мощностью 0.5—1 км и верхнепалеозойский, к которому относятся карбонатные отложения среднего и верхнего карбона, нижней и верхней перми. Эти отложения в центральной и восточной части района образуют пологую моноклиаль. Мощность их увеличивается от 50 до 200 м в юго-восточном направлении. В основании яруса залегают

пачка песчаников урзугской свиты среднего карбона. По результатам изучения ксенолитов осадочных пород в трубках сделан вывод, что в районе были развиты нижнепалеозойские терригенно-карбонатные отложения (нижний кембрий — нижний ордовик) общей мощностью около 100 м. Мощность четвертичных отложений в районе в среднем 20—50 м. Зимнебережный кимберлитовый район — область развития вулканических проявлений различного состава, но близкого морфологического типа, образующих единую пространственно-временную совокупность. Здесь известно около полсотни тел, выполненных кимберлитами и родственными породами, и более десятка трубок щёлочных базальтоидов.

В Зимнебережном районе отмечена закономерность снижения алмазоносности кимберлитов трубок по направлению с запада на восток. Кимберлитовые породы западной зоны содержат очень мало индикаторных минералов (особенно пикроильменита). Среди кимберлитовых пород восточной зоны, наряду с такими, в которых пикроильменит встречается в ничтожном количестве, встречаются диатремы с высоким содержанием этого минерала. В ильменитсодержащих кимберлитах отмечается также повышенное количество пиропов, среди которых много низкохро-

мистых разностей оранжево-красного цвета. Типичным представителем профилей коры выветривания на кимберлитах этого региона можно считать кимберлитовую трубку Карпинская-1, которая прорывает толщу венда и перекрывается породами среднего карбона (частично) и четвертичными образованиями. Общая мощность перекрывающих пород 40—50 м. Кратерные образования представлены двумя пачками: верхней — вулканогенно-осадочной и нижней — туфогенной. Вулканогенно-осадочная пачка сложена преимущественно красноцветными песчаниками с подчинённым количеством алевролитов, аргиллитов и осадочных брекчий. В составе указанной пачки с глубиной увеличивается содержание обломков кимберлитов, псевдоморфоз сапонита по оливину. Глубже (до уровня 130—160 м) залегают туфогенная пачка. Она представлена переслаиванием туфов и туффитов. В верхних горизонтах пачки распространены прослои туфопесчаников. Отмечаются участки, обогащённые кварцевыми песчаниками и брекчиями осадочных пород.

В интервале глубин 499—689 м ксенотуфобрекчии содержат большое количество ксенолитов осадочных пород серого, голубовато-серого и чёрного цветов, что отчётливо выделяет их на фоне зеленовато-голубого цемента. Среди обломочного материала, как и в основной массе породы, преобладают зёрна кварца (30—40 % объёма породы). Обломки кварца имеют угловатую, реже овальную форму и различные размеры. Зёрна полевых шпатов (плагиоклазов и микроклина) встречаются редко. Среди ксенолитов осадочных пород преобладают аргиллиты, реже алевролиты и песчаники. Цемент брекчии представлен изменённой пелитовой массой, пропитанной гидроксидами железа. В глинистой составляющей резко доминирует Mg-монтмориллонит (сапонит) с примесью вермикулит-монтмориллонитового смешанослойного образования.

Выше по разрезу (глубины 403—499 м) вскрыта кристаллолитокластическая кимберлитовая туфобрекчия голубовато-зелёного цвета с плохо выраженной брекчиевой текстурой. Порфиновые выделения в цементе туфобрекчии представлены псевдоморфозами по оливину (20—25 %), наблюдающимися в виде обломков, реже овальных образований. Выделяется две генерации псевдоморфоз по оливину, отличающиеся и размерами (соответственно, первая — 2.0—7.0 и вторая — 0.05—1.0 мм). Они определяют микропорфиновую структуру основной массы туфобрекчий, которая под микроскопом в проходящем свете имеет светлую зеленовато-бурую окраску. В небольшом количестве (до 5 %) в туфобрекчиях присутствуют автолиты кимберлитов (размеры 0.5—5.0 мм) овальной, реже угловато-сглаженной формы. Основная масса автолитов в шлифе имеет темно-серую окраску и глинисто-карбонатный состав.

В интервале глубин 350.0—403.0 м вскрыта колонковыми скважинами контактная переходная зона кристаллолитокластической кимберлитовой туфоб-

рекчии с литокристалло-кластическими кимберлитовыми туфами. Для последних характерно наличие большого количества автолитов (2—3- % объёма породы) и ксеногенного кварца (15—30 %). Вверх по описываемому интервалу разреза несколько изменяется состав и окраска пород. В нижней части интервала породам свойственна голубовато-серая окраска сменяющаяся темно-вишневой. В цементе туфов многочисленные автолиты имеют преимущественно овальную форму, светло- и зеленовато-серый цвет. В этих частях туфов постоянно присутствуют ксенолиты осадочных пород в виде мелких (от 1 до 18 мм) обломков бурого, серого и вишнёвого цвета. Характерно присутствие тонких (до 0.3 мм) выделений хлоритизированных слюд. На отдельных участках основная масса пород обогащена гидроксидами железа или пирита, что приводит к увеличению этих новообразований в тяжёлой фракции пород.

В интервале глубин 46.5—350 м вскрыты автомагматические кимберлитовые брекчии, в верхней части сильно выветрелые и изменённые до глинистого состояния. В низах интервала породам свойственна пятнистая серовато-вишневая окраска. Порфиновые вкрапления представлены псевдоморфозами серпентина по оливину (размеры 0.5—2.0, редко до 5.0 мм), автолитами (до 15 мм), ксенолитами осадочных пород (до 10 мм). Содержание обломков зёрен кварца составляет от 10 до 15 % объёма породы и распределены они в ней неравномерно. Основная масса породы в этом интервале представлена тёмно-бурыми тонковолокнистыми глинистыми образованиями, в различной степени пропитанными гидроксидами железа. Однако на отдельных участках такие обогащённые Fe-новообразования зоны сменяются карбонатизированными породами.

Начиная с глубины 46.5 м и до верхнего контакта описываемого разреза с перекрывающими каменноугольными отложениями (41.5 м) кимберлитовые брекчии изменены до глинистого состояния. Регитовые структуры материнских пород и изменённых ксенолитов отмечаются редко, причём некоторые из них сравнительно более плотные вследствие наложенной вторичной карбонатизации. В таких случаях до 50 до 70 % объёма породы представлены карбонатом, который образует налёты, тонкозернистые слоистые массы, а также отдельные изометрической формы зерна размером до 0.3 мм.

В коре выветривания описываемого профиля отмечаются более существенные изменения гранулометрического состава пород, концентрации минералов легкой и тяжёлой фракции. В комплексе реликтовых минералов тяжёлой фракции доминируют хромшпинелиды и циркон, хотя в отдельных участках элювия кимберлитов эти минералы не установлены. Значительную роль в таких случаях играют мелкие (до 0.1 мм) лейкоксенизированные рудные выделения, представляющие, по-видимому, продукты изменения ильменита. В подчинённом количестве среди первичных минералов тяжёлой фракции нахо-

дятся гранаты, амфиболы, пироксены, апатит, эпидот, цоизит и др. В гипергенных условиях за счёт изменения флогопита и сапонита образуются неупорядоченные вермикулит-монтмориллонитовые смешанослойные образования. Для кимберлитов описываемого региона характерны высокие концентрации SiO_2 (мас. %) и MgO (4.06—18.80), а также невысокое в целом содержание Al_2O_3 (3.10—8.90).

Таким образом, комплексные исследования элювия кимберлитов одной из трубок Восточно-Европейской платформы показали как некоторые черты их общности, так и отличия от изученных нами ранее аналогичных образований Сибирской платформы. В целом породы Архангельской алмазонасной провинции сравнительно рыхлые на большие глубины, что позволяет для большинства из них выполнить гранулометрические анализы без специальной обработки проб. В этом плане указанные породы аналогичны образованиям некоторых небольших по размерам трубок Якутской кимберлитовой провинции (типа трубки Дачная). Из существенных различий в минеральном составе этих объектов следует отметить незначительную роль пироба и пикроильменита в кимберлитах Восточно-Европейской платформы, в то время как в этих же породах Сибирской платформы это доминирующие минералы тяжёлой фракции. Основным минералом-парагенетическим спутником алмаза трубок взрыва в Архангельской провинции

является хромшпинелид, характеризующийся небольшими размерами зерен. Обогащённость этих пород тонкодисперсным кварцем и отличный от якутских трубок состав вмещающих пород (преимущественно терригенные толщи) привёл к развитию характерного для архангельских кимберлитов минерала — сапонита. Для пелитовой составляющей кимберлитовых пород Якутии характерно присутствие Са-, реже Mg-Fe^{3+} -монтмориллонита, ассоциирующего с неупорядоченной монтмориллонит-гидрослюдистой фазой. Образование сапонита в кимберлитах Восточно-Европейской платформы можно объяснить обогащённостью магниальных пород кимберлитов кремнезёмом, заимствованным из сравнительно рыхлых вмещающих трубки пород, что привело, в отличие от якутских кимберлитов, к более кислой среде. Учитывая ничтожно малые концентрации в комплексе тяжёлых минералов архангельских кимберлитов пироба и пикроильменита, а также особенности состава вмещающих и перекрывающих трубки осадочных толщ, следует обратить внимание, что слоистые силикаты типа сапонита и неупорядоченного вермикулит-монтмориллонитового смешанослойного образования можно использовать в качестве одного из ведущих минералов при поисках кимберлитовых трубок на Восточно-Европейской платформе, на что также обратили внимание в последние годы и другие исследователи этой перспективной на алмазы территории.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ДРЕВНИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ПРИ ПРОГНОЗНО-ПОИСКОВЫХ РАБОТАХ НА АЛМАЗЫ

Н. Н. Зинчук, М. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН Республики Саха (Якутия), Мирный
nnzinchuk@rambler.ru

Большое значения для повышения эффективности прогнозно-поисковых работ на алмазы в последние годы придаётся внедрению в технологическую схему не только самих алмазов и их минералов-спутников, но и всего спектра минералообразований как самих алмазосодержащих пород, так и рядом находящихся комплексов. Особенно важно в этой связи определение возможностей использования при палеогеоморфологических, палеотектонических и палеогеографических реконструкциях минералов из местных источников сноса. В качестве примера в основных алмазонасных районах Сибирской платформы нами рассматриваются позднедевонские-раннекаменноугольные и средне-верхнетриасовые коры выветривания на кимберлитах, терригенно-карбонатных породах нижнего палеозоя, долеритах, туфах и туфобрекчиях трубок взрыва, а также нижнетриасовых туфогенных образованиях корвунчанской свиты. С ука-

занными мощными эпохами выветривания непосредственно связано образование древних россыпей алмазов. Поисковые работы на алмазы в настоящее время проводятся в сложных геологических условиях, с одной стороны, из-за перекрытия среднепалеозойских кимберлитовых тел отложениями верхнего палеозоя, мезозоя и траппами, а с другой, из-за неоднократного перемыва и переотложения первичных ореолов рассеяния кимберлитового материала. Всё это снижает эффективность таких работ и требует для её повышения комплексного подхода, так как каждый из применяемых критериев локального прогнозирования в отдельности в таких сложных геологических условиях не даёт ожидаемых результатов. Одним из основных аспектов проблемы поисков месторождений алмазов является детальное изучение вещественного состава, условий образования и распространения кор выветривания и отложений, обогащённых

продуктами их ближнего переотложения, и проведение на этой основе регионального и локального районирования региона по степени сохранности таких образований. При наличии благоприятной для образования кимберлитовых тел структурно-тектонической обстановки (разломы, пликативные структуры и др.) и надежных прямых поисковых признаков (ореолы рассеяния алмазов и их минералов-спутников) это позволяет более целенаправленно вести детальные поиски новых месторождений алмазов. Следовательно, при рассмотрении каждого перспективного участка надо проводить тщательный анализ всех благоприятных признаков. Поэтому необходимо дифференцированно подходить к рекомендациям по повышению эффективности поисков алмазных месторождений. В начале поисковых работ на перспективной площади должен быть определен прежде всего тип структурно-формационной зоны, в которой она находится, её эрозионный срез в эпохи пенеппенизации и корообразования, мощность и зрелость кор выветривания, а также тектоническая и палеогеографическая обстановка зоны во время проявления кимберлитового магматизма и формирования россыпей алмазов. Затем необходимо установить палеогеоморфологические и современные геоморфологические условия нахождения реликтов древних поверхностей выравнивания и залегания на них кор выветривания, а также выявить на этих поверхностях различные по генезису (эрозионно-тектонические и структурные) и размерам впадины и более мелкие «ловушки» алмазоносного материала. Следует также учитывать степень неотектонических деформаций поверхностей выравнивания.

На основании детального изучения вещественного состава потенциально алмазоносных отложений определяется тип развитых на перспективной площади кор выветривания, условия формирования перекрывающих отложений и направление переноса алмазов и их минералов-спутников. По этим данным локализуются площади, где могут быть обнаружены кимберлитовые тела или россыпи алмазов. Естественно, что в пределах алмазоносных провинций выделенные таким образом площади обычно характеризуются различным сочетанием благоприятных факторов. При сохранении мощной коры выветривания с высокозрелыми верхними горизонтами под отложениями, сформированными в условиях ближнего сноса обломочного материала, можно рассчитывать на небольшой эрозионный срез пород района, в том числе и кимберлитовых тел. Выветрелые кимберлиты обычно слабо магнитны, что не позволяет обнаруживать их магнитной съёмкой даже при небольшой (первые десятки метров) мощности перекрывающих отложений. Это отмечается, в частности, в северо-западной части Мало-Ботубинского алмазоносного района и, прежде всего, в пределах выделенной структурной полосы вдоль бровки северо-западного борта Ангаро-Вилуйского прогиба. Здесь в отдельных сохранившихся разрезах мощность средне-верхнетри-

асовой коры выветривания достигает 60—70 м, а денудационный срез кимберлитов в эту эпоху составлял примерно 50 м. Поэтому поиски кимберлитовых трубок здесь наиболее успешно могут проводиться по ореолам рассеяния минералов-спутников в отложениях иреляхской свиты (T_3J_1ir), сформированных преимущественно за счёт переотложения продуктов древних кор выветривания. Таким образом была обнаружена трубка Интернациональная в Мало-Ботубинском районе и ряд трубок в Далдыно-Алаakitском районе. Наличие в центральной части отмеченной выше полосы локальных мезозойских депрессий и близлежащих кимберлитовых тел способствовало формированию за счёт переотложения этих мощных кор выветривания россыпных месторождений алмазов. Благоприятная структурно-тектоническая и поисковая обстановка в пределах северо-восточной и юго-западной частей этой полосы позволила рекомендовать здесь постановку детальных поисковых работ. Одновременно надо проводить тщательное геологическое картирование и детальное изучение вещественного состава терригенных отложений (в том числе вторичных и глинистых минералов), характеризующихся в кимберлитах специфическими типоморфными особенностями. Весьма неблагоприятные условия для поисков алмазов создаются при размыве кор выветривания и продуктов их ближнего переотложения, а также выносе этого материала за пределы участка с последующим перекрытием трубок отложениями, не содержащими местный (в том числе кимберлитовый) материал. В таком положении находится трубка имени XXIII съезда КПСС. Здесь наиболее эффективными были геофизические методы поисков, которые также затруднены из-за значительной выветрелости кимберлитов и большой мощности перекрывающих их отложений или пород трапповой формации.

Наиболее благоприятными для поисков месторождений алмазов являются участки, где алмазоносные породы непосредственно выходят на современную поверхность или перекрыты маломощным чехлом неалмазоносных верхнепалеозойских и мезозойских отложений. Около половины открытых в районе кимберлитовых тел и россыпей алмазов отпрепарированы эрозией и обнажаются, а остальные — частично или полностью перекрыты неалмазоносными отложениями мезозоя мощностью до 80 м. Не обнаружены пока кимберлитовые тела под более мощным чехлом осадочных пород или траппов, т.е. на большей весьма перспективной части района. Это объясняется несовершенством методики поисков месторождений алмазов, перекрытых более молодыми отложениями. Для повышения эффективности геологоразведочных работ на таких перспективных, но сложных в поисковом отношении площадях, наряду с применением существующих критериев и признаков прогноза коренной и россыпной алмазоносности (в частности, минералогических, геофизических и др.), необходимо шире использовать геологоструктурные и литологические факторы. Они обусловили раз-

витие различных структурно-фациальных и ландшафтных зон с присущими только им макрофациями и фациями отложений верхнего палеозоя и мезозоя, контролирующими степень концентрации в них кимберлитового материала. Следует при этом подчеркнуть, что выявленные закономерности размещения макрофаций и фаций исследуемых отложений, характеризующиеся определенными особенностями распределения в них кимберлитового материала, позволяют подразделить всю территорию района на площади с благоприятными и неблагоприятными условиями для формирования россыпей алмазов. Судя по значительной величине денудационного среза кимберлитовых тел в досреднекаменноугольное время и относительно небольшому выносу алмазоносного материала за пределы района, прогнозируется высокая перспективность на обнаружение россыпей алмазов в делювиально-пролювиальных, озерных, озерно-болотных и частично прибрежно-морских макрофациях и фациях отложений верхнего палеозоя, тяготеющих к локальным депрессиям в пределах Улутогинского и Мирнинского палеоподнятий, а также их склонов. Здесь была рекомендована постановка поисковых работ, в первую очередь на участках, где в указанных отложениях уже найдены алмазы и их минералы-спутники, по сети, установленной для каждой стадии этих работ. Отметим, что по степени и характеру механического износа (сохранности первичных поверхностей) минералы кимберлитов в различных макрофациях и фациях верхнего палеозоя близки к тем, которые свойственны россыпям средней дальности сноса алмазоносного материала. Подобный облик эти минералы могли приобрести и на относительно небольшом расстоянии от их коренных источников, за счёт неоднократного перемыва в прибрежно-бассейновых условиях. Очень благоприятными для поисков мезозойских россыпей алмазов явля-

ются рэт-лейасовые отложения, развитые в пределах структурной террасы вдоль северо-западного борта Ангаро-Вилуйского прогиба. Мощные корообразовательные процессы, предшествовавшие их накоплению, способствовали высвобождению большого количества устойчивых минералов, а низкая транспортирующая способность их водотоков — концентрации полезных компонентов в локальных депрессиях. Здесь россыпи струйчатого строения могут приурочиваться к делювиально-пролювиальным образованиям и крупные площадного строения с выдержанными параметрами — к озерным и озерно-болотным толщам.

Таким образом, результаты детального изучения вещественного состава, условий формирования древних кор выветривания и продуктов их ближнего переотложения, а также районирование территории по степени сохранности этих образований в комплексе с прямыми и косвенными признаками и критериями алмазоносности позволяют независимо от сложности геологической обстановки эффективно проводить детальные поисковые работы на алмазы. Проведенные исследования, как и опыт поисков россыпей алмазов на Сибирской и других платформах, свидетельствуют о необходимости дифференцированного подхода к всестороннему изучению условий накопления различных алмазоносных отложений континентального и прибрежно-морского генезиса. В соответствии с полученными результатами следует осуществлять изменение методики поисковых работ на алмазы на определённой территории. При этом важно комплексное их исследование с применением структурно-тектонического, литолого-фациального и формационно-циклического анализов, что позволяет локализовать конкретные площади, перспективные для формирования древних россыпей алмазов или нахождения в их пределах кимберлитовых трубок.

АССОЦИАЦИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛОВ В АЛМАЗЕ ТРУБКИ МИР

С. И. Исаенко¹, Т. Г. Шумилова¹, Е. И. Шеманина², Л. И. Лукьянова²¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар²ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург

Микроминеральные включения в кристаллах алмазов несут существенную генетическую информацию об их формировании. Особую значимость имеет обнаружение минеральных ассоциаций и пространственных взаимоотношений минералов — парагенетических индикаторов.

При анализе коллекции кимберлитовых алмазов трубки Мир из 173 кристаллов нами были выделены около 80 потенциально перспективных для изучения микроскопических включений углеродных фаз “in situ” с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии). Ранее детальных исследований типоморфных особенностей графита в природных алмазах не проводилось, несмотря на то, что о них имеются многочисленные упоминания, подобные включения в настоящее время относятся к проблемному парагенезису. Уже на начальном этапе исследований нами были получены важные сведения о наличии ассоциаций включений в совокупности с графитом.

В докладе приводятся результаты исследований водяно-прозрачного октаэдрического кристалла алмаза (рис. 1, а), содержащего минеральные микровключения в различных зонах (рис. 1, б, в). К глубинным частям кристалла, расположенным близ центральной области, приурочены скопления непрозрачных частиц разных размеров и габитуса, а также единичные включения (рис. 1, б). Методом рамановской спектроскопии в таких скоплениях диагностированы халькопирит и графит. Первый образует достаточно крупные разориентированные удлиненные частицы с отчетливо выраженными плоскогранными поверхностями, его размеры в продольном сечении составляют около 20×10 мкм и более. Кроме того, халькопирит также образует существенно более мелкие изометричные в сечении включения размером 1—2 мкм, располагающиеся на расстоянии 10—20 мкм от крупных кристаллов халькопирита.

Графит представлен многочисленными разориентированными и субориентированными отно-

сительно друг друга пластинчатыми частицами размером до 40 мкм по {002} и до 10 мкм в поперечном сечении, в ряде случаев они имеют четко выраженный гексагональный габитус и ориентировку {002} графита || {111} алмаза. Согласно спектрам комбинационного рассеяния света G-полоса графита характеризуется значительным сдвигом в длинноволновую область, ее положение варьирует в диапазоне 1587—1596 см⁻¹, а полуширина составляет от 15 до 30 см⁻¹. Полученные спектроскопические характеристики могут быть использованы для оценки размеров кристаллитов [1], слагающих графит. В данном образце оцененные размеры нанокристаллитов составляют от 10 до 20 нм. Следует отметить, что полученные спектроскопические характеристики графита не имеют полных аналогов среди изучавшихся ранее графитов метаморфического ряда, включая гранулитовую фацию. Наиболее близкими, среди известных на данный момент, могут быть рассмотрены синтетические аналоги, полученные из флюидов при температуре 600 °С и давлении 3 кбар [2].

В приповерхностной зоне алмаза расположены скопления редких включений форстерита, имеющих достаточно хорошо выраженную кристаллическую форму (рис. 1, в). Размер кристаллов форстерита, отчетливо видимых с помощью оптического микроскопа составляет от 2×5 до 100×40 мкм.

Следует также отметить, что исследованный кристалл алмаза является анизотропным, при этом анизотропия имеет облаковидный характер — анизотропные участки с одинаковым цветом двупреломления не имеют четких границ и какой-либо кристаллографической ориентации, плавно переходят от высоких цветов к аномально низким, меняя конфигурацию пятен при повороте кристалла относительно плоскости поляризации света. Подобные особенности оптических свойств распространяются на весь объем

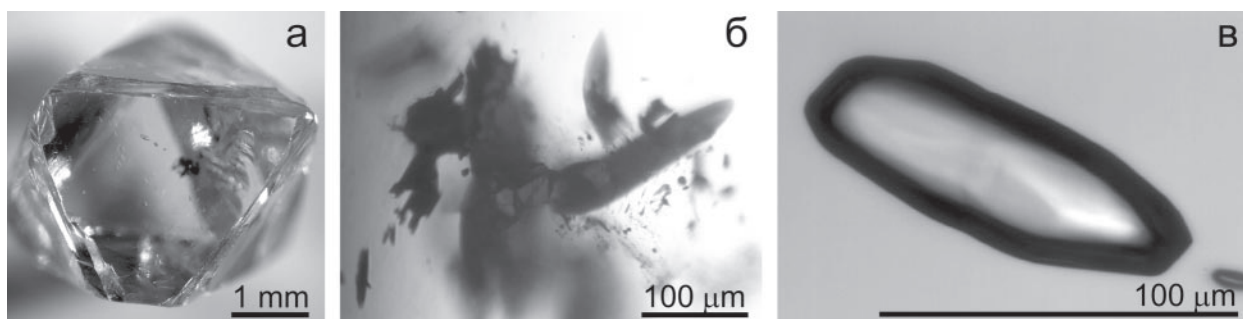


Рис. 1. Изображение в проходящем свете: кристалл алмаза с микровключениями (а), скопление включений — графит в ассоциации с халькопиритом (б), включения форстерита (в)

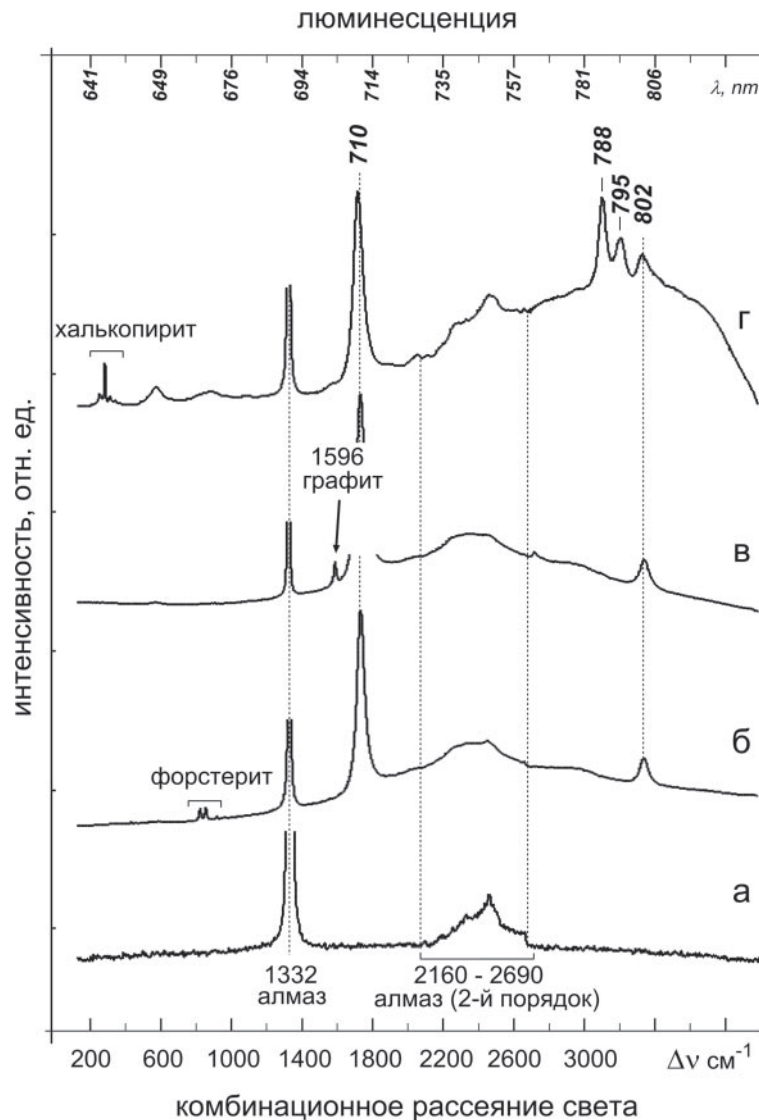


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света и сопутствующей люминесценции.

Анализируемые области: а — поверхность кристалла алмаза; включения: б — форстерит, в — графит, г — халькопирит. Спектры получены на рамановском спектрометре LabRam HR800. Верхняя горизонтальная шкала — для идентификации полос люминесценции приведена в нанометрах

кристалла, при этом, вокруг минеральных микро-включений не наблюдается каких-либо нарушений общего рисунка анизотропии.

В то же время анализ люминесценции алмаза, которая вносит существенный вклад в виде широких полос во всем диапазоне регистрации спектра КР, показал следующее. Спектры кристалла с разных его участков содержат в том или ином сочетании полосы люминесценции следующих центров: 710, 788, 795, 802 нм (рис. 2). Причем интенсивность некоторых из них варьирует в зависимости от анализируемой области кристалла — так, вблизи включений халькопирита наблюдается относительно существенное увеличение интенсивности полосы 795 нм (центр люминесценции «793 нм»), свойственной кристаллам алмаза с нетангенциальным механизмом роста [3]. Это обстоятельство позволяет судить о том, что вокруг микровключений условия кристаллизации алмаза были нарушенными, и в данных участках в той или

иной мере проявлялся нетангенциальный механизм роста. Помимо полосы люминесценции 793 нм, во многих спектрах наблюдается полоса 710 нм, которая может быть связана с пластическими деформациями алмаза [4].

Таким образом, в ходе проведенных исследований была обнаружена совокупность включений эклогитового и перидотитового парагенезисов в пределах одного и того же кристалла, что отражает длительную историю кристаллизации алмаза трубки Мир. Следует особо отметить, что включения, обычно относимые к эклогитовому парагенезису, находятся в данном конкретном случае в более глубоких частях алмаза по сравнению с перидотитовыми. Обнаруженная ассоциация минеральных микровключений позволяет определить новые возможности при моделировании генезиса кимберлитовых алмазов. Спектроскопические данные также свидетельствуют о том, что в процессе кристаллизации анизотропных алма-

зов исследованной разновидности в определенной степени был проявлен не только тангенциальный, но и в некоторой степени нетангенциальный механизмы. Вероятно, что проявление нетангенциального роста кристаллов алмаза в данном случае происходит на наноуровне.

Литература

1. Ferrari A. C., Robertson J. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 362. 2004. P. 2477—2512.

2. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microscope spectroscopy // *American Mineralogist*, 1993. V. 78, pp. 533—557.

3. Вечерин П. П., Журавлев В. В., Квасков В. Б. и др. Природные алмазы России: Науч.-справ. изд. / Под ред. В. Б. Кваскова. М.: Полярон, 1997. 304 с.

4. Weerd F. De, Collins A. T. Broad-band luminescence in natural brown type Ia diamonds // *Diamond and Related Materials*, 2007. V. 16, Issue 3, pp. 512—516.

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗОЛОТОНОСНОСТИ РИФЕЙСКИХ УГЛЕРОДИСТЫХ ТЕРРИГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИМАНА

П. Г. Кучеровский, К. М. Минькин

ЦНИГРИ, Москва
nms@thnigri.ru

В основу оценки перспектив выявления золоторудных месторождений основных геолого-промышленных типов в углеродистых терригенных отложениях рифея в геологических условиях Тимана положены с одной стороны данные многих авторов, занимавшихся в разные годы вопросами геологии и металлогении этого региона (работы В. Г. Гецена, С. Л. Костюченко, О. С. Кочеткова, В. Г. Черных и др.), с другой — результаты последних ревизионно-поисковых работ в пределах Ворыквинско-Светлинской площади Среднего Тимана. Кроме того, использованы результаты изучения золотоносности терригенных комплексов рифея Башкирского и Кваркушского антиклинориев Западного Урала (работы Н. И. Бородавского, А. А. Пацкова, А. Г. Потехина и др., А. Л. Чернова и др., Б. Я. Вихтера, П. С. Ревякина и др., П. Г. Кучеровского и др., а так же многих других исследователей западных зон Урала разных лет).

Проявления коренного золота Тимана относятся, прежде всего, к золото-сульфидно-кварцевому и золото-сульфидному геолого-промышленным типам. Первый представлен кварцевыми и кварцево-кальцитовыми жилами или сериями сближенных жил с золотом, нередко в ассоциации с сульфидами железа, меди, свинца, цинка, мышьяка, локализующимися в метаморфизованных толщах рифея. Рудопроявления известны на Среднем Тимане и полуострове Канин. К золото-сульфидному геолого-промышленному типу отнесены скопления сульфидов (пирита, халькопирита, галенита с золотом) вкрапленного, прожилково-вкрапленного и гнездообразного строения, как стратифицированные, так и в зонах дробления, наложенных на углеродистые формации рифея. Рудопроявления этого типа установлены в пределах Среднего Тимана.

Результаты ревизионно-поисковых работ на золото в пределах Ворыквинско-Светлинской площади Среднего Тимана свидетельствуют о перспективах выявления в углеродистых терригенных и терригенно-карбонатных комплексах позднего рифея (паунская свита) руд золота нескольких геолого-промышленных и морфоструктурных типов:

– золото-сульфидных (преимущественно пиритового состава) вкрапленных и прожилково-вкрапленных, развитых в форме мощных (до 20—25 м) субпластовых минерализованных зон;

– золото-кварц-(карбонат)-сульфидных (преимущественно кварц-пиритового состава) жильно-прожилково-вкрапленных крутопадающих секущих зон мощностью 1—5 м (и, возможно, более);

– золотоносных глинисто-щелочистых кор выветривания линейного и линейно-площадного типов.

В целом, имеющиеся к настоящему времени данные по золотоносности рифейских углеродистых комплексов Тимана позволяют говорить о сходстве золоторудных проявлений Тимана с проявлениями рудного золота в углеродистых терригенно-карбонатных комплексах Авзяно-Белорецкого района Башкирского антиклинория и Хионинско-Елизаветинского рудного узла Суринско-Промысловской зоны Кваркушского антиклинория.

С учетом геолого-поисковых моделей, разработанных для объектов рудного золота в геологических условиях Башкирского и Кваркушского антиклинориев, а также данных по металлогении золота Тимана, ведущее значения для прогнозирования руд золота в геологических условиях Тимана могут иметь следующие основные критерии прогноза и поисков:

– наличие зон региональных глубинных разломов;

– интенсивное развитие тектонических преобразований в узлах пересечения разнонаправленных разломов;

– наличие в потенциально продуктивных на золото комплексах пород углеродистых терригенных и терригенно-карбонатных отложений, характеризующихся повышенным фоновым содержанием золота (0.01—0.1 г/т);

– положительные кларки концентрации в породах таких элементов, как свинец, цинк, медь, мышьяк, а также хром, кобальт, никель, титан;

– наличие в потенциально продуктивных отложениях вкрапленной пиритовой или полисульфидной минерализации (1 % и более объема пород), приводящее к заметному увеличению концентрации золота в них;

– проявление в рудоносно-рудовмещающих комплексах пород как интенсивных, так и мало контрастных метасоматических преобразований (окварцевание, карбонатизация, серицитизация, сульфидизация) в сочетании с геохимическими аномалиями золота, мышьяка и ряда других элементов;

– присутствие комплекса интрузивных пород пестрого состава (габбро, габбро-диориты, сиениты и др.);

– локальные отрицательные магнитные поля в сочетании с градиентными зонами гравитационного поля и линейными аномалиями ВП;

– повышение плотности распределения шлиховых минералого-геохимических ореолов золота и мышьяка;

– высокое содержание сложных форм пирита в шлихах (более 10 %).

По имеющимся для Тимана предпосылкам первичные руды золота могут быть локализованы здесь как в форме небольших по объему, с высокими содержаниями золота, крутопадающих жильно-прожилковых зон, так и в форме крупнообъемных линейно-штокверковых минерализованных зон, с не высоким, в среднем, содержанием золота. На данном этапе изучения можно предполагать возможность выявления месторождений среднего и мелкого масштабов. Возможность обнаружения жильно-прожилково-вкрапленных руд с высокими концентрациями золота более вероятна в участках сочетания различных в

морфоструктурном отношении зон золотосодержащей минерализации.

Говоря о перспективах выявления золотоносных кор химического выветривания (ЗКХВ) в геологических условиях Тимана необходимо отметить следующее.

В России все известные месторождения золота в ЗКХВ сформировались преимущественно за счет первичных прожилково-вкрапленных золото-сульфидных и золото-кварц-сульфидных руд. Первичные руды по содержанию металла чаще бедные и рядовые, по содержанию сульфидов преимущественно умеренно сульфидные. По коренным породам с низкими (близкими к кларковым) содержаниями золота промышленных концентраций металла в результате выветривания не образуется [1].

Необходимо отметить, что распределение и морфология относительно высоких концентраций золота в остаточных корах выветривания на большинстве исследованных месторождений [2, 3] контролируются теми же факторами, что и в первичных рудах (положением первичных продуктивных минеральных ассоциаций и др.), крайне редки случаи контроля геохимическими барьерами, положение которых не совпадает с горизонтами изначально обогащенными сульфидами.

В переотложенных корах, кроме унаследованных факторов локализации повышенных концентраций золота, проявлены новые — геохимические барьеры, рельеф подстилающих коры выветривания первичных пород, осаждающие золото. Как правило, высокие концентрации приурочены к понижению в рельефе закарстованных пород и горизонтам, обогащенным оксидами и гидроксидами железа.

Литература

1. Росляков Н. А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. Новосибирск: Наука, 1981. 169 с.
2. Геолого-генетические основы прогноза и поисков месторождений золота в корах выветривания / Н. М. Риндзюнская, Р. О. Берзон, Т. П. Полякова, Е. В. Матвеева. М.: ЦНИГРИ, 1995. 128 с.
3. Голнев В. Б. Геолого-методические основы разведки месторождений золота в глинистых корах выветривания. М.: ЦНИГРИ, 2006. 129 с.

АЛМАЗЫ И ЗОЛОТО ДЕВОНСКИХ РОССЫПЕЙ СРЕДНЕГО ТИМАНА

Б. А. Мальков

Коми государственный пединститут, Сыктывкар

В конце 70-х и начале 80-х гг. на Среднем Тимане геологами Ухтинской ГРЭ проводились комплексные алмазопроисковые работы. При просмотре концентратов крупнообъемных проб, отобранных из аллювия рек Пижмы, Умбы, Средней, были найдены четыре алмаза общим весом 89.2 мг. Ещё шесть алмазов было обнаружено в аллювии р. Косью на Четласском Камне. Кристаллы из аллювия Печорской Пижмы и Средней имели форму кривогранных додекаэдров «уральского» типа [2, 3]. Вес наиболее крупных кристаллов составил 34 и 43.7 мг. Размер кристаллов от 2 до 2.7 мм в поперечнике. Надежды на обнаружение промышленных россыпных месторождений алмазов в современном аллювии не оправдались [4].

Благодаря дальнейшим исследованиям геологов Ухтинской ГРЭ в начале 80-х гг. была установлена золотоносность и алмазность псефитов среднего девона на Печорской Пижме и её притоке р. Умбе [4]. Крупнообъемные пробы (3—10 м³) в трёх опробованных летом 1984 г. точках выхода пласта Западного Ичетью подтвердили алмазность золото-редкометаллических песков. Всего было найдено 13 кристаллов общим весом 1.3 карата. Значение открытия 1983-1984 гг. состояло в том, что был выявлен южный фланг обширного ареала продуктивных отложений среднего девона на северном погружении Вымско-Вольской гряды. Центральную часть этого ареала, участок Золотой Камень, обнаружил ещё в 1946 г. А. А. Чернов, отметив высокую золотоносность псефитов. По результатам поисковых работ 1983—1984 гг. была оконтурена перспективная площадь в 90 км², представляющая собой часть палеоареала позднейфельских литоральных россыпей на Среднем Тимане. От этого ареала сейчас уцелели лишь отдельные фрагменты типа месторождения Ичетью, расположенного в бассейне среднего течения Печорской Пижмы и её правого притока Умбы. Важность открытия состояла также и в том, что вместе с золотом в продуктивной толще были найдены алмазы. Ассоциация алмазов и золота является типичной для мобильных поясов Урала, Аппалачей и Кордильер. Алмазы сопутствуют золоту в раннепротерозойских конгломератах Витватерсранда и в россыпях Бразилии. Первые алмазы в России также были найдены в полиминеральных золото-платиноносных россыпях Среднего Урала в районе Крестовоздвиженских приисков в 1929 г. На протяжении последующих ста лет район этих приисков оставался главным местом находок алмазов на Урале [2]. Всего за период до 1928 г. в этом районе было найдено более 220 кристаллов алмаза. Самый крупный из найденных камней весил около 3 карат (590 мг). Все алмазы имели характерную кривогранную форму додекаэдров. Промыш-

ленные месторождения алмазов в современном аллювии были найдены в 40-х гг. в бассейне р. Чусовой и в 1954—1955 гг. в бассейне р. Вишеры. Большешугорское, Североколчимское и Большешугорское россыпные месторождения алмазов расположены на Полудовско-Колчимском поднятии, на южном продолжении структур Тимана. Здесь с 1959 г. ведётся дражная добыча алмазов из аллювия Б. Колчима и Б. Шугора, притоков р. Вишеры, а также из аллювия Северного Колчима. Ассоциация золота, платины и алмазов говорит о сложной истории формирования полиминеральных россыпей за счёт различных коренных первоисточников. Первоначально предполагалось, что уральские алмазы происходят из формации платиноносных ультраосновных пород [2]. Но дальнейшими исследованиями и прямым опробованием было доказано, что источниками алмазов в четвертичных и современных россыпях на Урале и Полудовско-Колчимском поднятии служили древние промежуточные коллектора. Алмазными оказались нижнедевонские терригенные отложения такатинской свиты эмса, в первую очередь аллювиальные конгломераты, и базальная пачка прибрежно-морских конгломератов и гравийных песчаников колчимской свиты лландовери, залегающая несогласно на кочешорских песчаниках верхнего венда, но под силурийскими (лландоверийскими) известняками той же колчимской свиты. Породы последней в целом представляют трансгрессивную серию раннесилурийских морских отложений [5]. Высокую алмазность «такаты» обнаружил в 1964 г. А. Д. Ишков при крупнообъемном опробовании и обогащении такатинских псефитов в районе Большешугорского («Ишковского») карьера. Детальные исследования слоистости такатинских отложений показали, что перенос алмазного материала осуществлялся с запада, со стороны Русской платформы, где вероятно и располагались поля «дотакатинских» алмазносных кимберлитов. В 80-е гг. высокая алмазность была установлена в псефитах колчимской свиты лландовери. В продуктивной пачке конгломератов и гравийных песчаников общей мощностью 30 см содержания алмазов достигали 200 мг/м³ [5]. Алмазам в псефитах сопутствовали их парагенетические спутники: пиропы и хромшпинелиды. Заметная изношенность поверхности уральских россыпных алмазов — это характерный признак дальнего аллювиального переноса либо следствие их истирания в литоральных условиях. Дислоцированные уральской складчатостью продуктивные отложения такатинской и колчимской свит при их позднейшем размыве в кайнозой питали алмазами четвертичный и современный аллювий, который и является главным промышленным источником алмазов в Колво-Вишерском крае [11, 15].

Близкая геологическая ситуация наблюдается и на Среднем Тимане. Алмазы здесь также приурочены исключительно к продуктивной толще литоральных псефитов и псаммитов позднеэйфельского возраста. Им сопутствуют золото, редкометалльные и редкоземельные минералы: колумбит, ильменорутил, монацит, куларит, ксенотим. Ясно, что в прибрежно-морские отложения этот материал поступал из различных коренных первоисточников. И, в общих чертах, можно выявить и проследить вероятные пути миграции алмазов от материнских кимберлитов до литоральных россыпей. Для этих целей потребовалось решение ряда геологических, минералогических, хронологических и палеогеографических задач:

1. По ископаемым спорам и пылице был установлен позднеэйфельский возраст продуктивной толщи псефитов и псаммитов в месторождении Ичетью [9, 11].

2. Был определён с помощью микронзонда первичный эндогенный парагенезис высокопробного кластогенного золота в «рифтах» Ичетью. Золотины содержат комплекс сингенетических включений редкометалльных и редкоземельных минералов, что позволяет говорить об их общем эндогенном первоисточнике и принадлежности к золото-редкометалльно-редкоземельному парагенезису, характерному для коренных проявлений такой минерализации на Четласском Камне и Щугорской антиклинали [10].

3. Морфология и парагенезис ювелирных кристаллов алмазов в «рифтах» месторождения Ичетью необычны и информативны. Все они имеют форму додекаэдровидов «уральского» типа, что позволяет предполагать их принадлежность к эклогитовому парагенезису, характерному для большинства криволинейных уральских алмазов. Свидетельством дальнейшей речной транспортировки тиманских алмазов служат заметная изношенность поверхности большинства кристаллов и обилие (около 48 %) механически повреждённых в речном потоке индивидов. На долю целых кристаллов приходится 52 %, почти целых с отколотыми краями — 24 %, расколотых кристаллов («половинок») примерно 6 % и обломков — 15 %. Выбоины и сколы разной величины и формы присутствуют на поверхности большинства тиманских алмазов [12].

4. В наиболее богатых «струях» продуктивного пласта месторождения Ичетью содержание алмазов повышается до 30 мг/м^3 при их среднем содержании в пласте $5\text{—}10 \text{ мг/м}^3$. В россыпи преобладают мелкие алмазы массой $0.1\text{—}0.5$ карата. Редко встречаются «каратники». За всё время поисков найден один алмаз массой более 2 карат (446 мг). Семьдесят бриллиантов, изготовленных из тиманских алмазов ювелирного качества, украшают золотой герб Республики Коми.

5. Алмазы из палеороссыпи Ичетью имеют характерные повреждения типа аллювиальных сколов и изношенную поверхность. Для кластогенного золота, колумбита, ильменорутила, монацита, ксеноти-

ма, напротив, более характерна слабая окатанность их поверхности. Всё это указывает нам генеральное направление аллювиальной транспортировки алмазов и золота в прибрежно-морские россыпи — с запада со стороны Русской платформы через районы Четласского Камня и Щугорской антиклинали [4].

6. По пути дальнейшей миграции алмазоносного материала из центральных районов эпикарельской Русской платформы к нему присоединялись редкометалльные и редкоземельные минералы из ордовикских щелочных метасоматитов и золотоносный кварц из байкальских и салаирских (?) кварцевых жил в породах тиманского фундамента. Парагенетические спутники алмаза — пиропы и хромшпинелиды — не выдержали дальнейшей аллювиальной транспортировки и потому отсутствуют в продуктивных литоральных отложениях месторождения Ичетью.

7. Возраст известных кимберлитовых и альнётитовых диатрем Вымско-Вольской гряды, богатых мантийными включениями [1], моложе продуктивной толщи алмазоносных позднеэйфельских псефитов, но древнее перекрывающих с размывом трубку Умбинскую позднеживетских «пашийско-кыновских» терригенно-вулканогенных отложений. Радиологический K–Ar возраст флогопита из автолитов трубки Средненской — $382\pm 386 \pm 10$ млн лет — примерно отвечает временному рубежу живета и франа: 385.3 ± 2.6 млн лет, обозначенному в Международной стратиграфической шкале 2008 года. Поэтому известные диатремы Умбинская, Водораздельная и Средненская не могли быть первоисточниками алмазов для более древних (позднеэйфельских) россыпей месторождения Ичетью, расположенных всего в 12 км к северу от них. Сами кимберлиты и альнётиты Умбинского поля по результатам проведённого крупнообъёмного опробования ядерного материала ни алмазов, ни их парагенетических спутников не содержат [1, 11].

8. Тиман, как и Вишерский Урал, относится к типичным провинциям россыпной алмазоносности. Поэтому все будущие перспективы алмазоносности Тимана могут быть связаны только с поисками новых и доразведкою старых девонских и силурийских палеороссыпей прибрежно-морского типа [7].

В 1990 г. геологи Вычегодской ГРЭ с помощью обогатителей из ЛОПИ Пермского университета обнаружили пять мелких (< 0.5 мм) алмазов в мелкообъёмных ($\sim 1 \text{ м}^3$) пробах, отобранных из псефитов верхнеэйфельских терригенных отложений в карьере Асывож на Джежимпарме [16]. Кристаллы имели октаэдрический и кубический габитус, нехарактерный для мелкой фракции алмазов на Урале и Тимане. В этих же пробах были диагностированы хромшпинелиды алмазной ассоциации.

Сейчас можно утверждать, что алмазы присутствуют в терригенных отложениях девонской системы на протяжении всей Тиманской гряды — от Северотиманского горста до Полудовско-Колчимского поднятия. Наиболее устойчивые стратиграфические уровни алмазоносности — это верхний эйфель (Вым-

ско-Вольская гряда, Джежимпарма) и эмс (Полюдовско-Колчимское поднятие). Алмазоносны также лландоверийские отложения нижнего силура на Северном Тимане и Полюдовско-Колчимском поднятии. Локально алмазоносны отложения верхнего ордовика на Среднем Урале. В терригенных отложениях колчимской свиты лландовери на Полюдовско-Колчимском поднятии присутствуют кривогранные алмазы, аналогичные по форме «такатинским», но несколько меньшие по размерам [6, 11, 15]. Эти отложения имеют все признаки литоральных, поэтому сильная изношенность уральских алмазов из современных и ископаемых (такатинских) аллювиальных отложений была связана с их первоначальным накоплением и пребыванием в древнейшем на Вишерском Урале силурийском промежуточном коллекторе прибрежно-морского типа. Отсюда следует, что алмазоносные кимберлиты Русской платформы, питавшие лландоверийские коллектора, имели заведомо досилурийский возраст. Это подтверждает и радиологический возраст кластогенных «кимберлитовых» цирконов из такатинских отложений, составляющий 558 ± 56 млн лет [6, 8, 15]. В силурийских отложениях п-ова Канин и Северного Тимана также были найдены сильно изношенные пиропы алмазной ассоциации и единичные алмазы [13, 14], что свидетельствует о вероятном существовании полей досилурийских (поздненевендских) алмазоносных кимберлитов и в северной части эпикарельской Русской платформы.

Дальнейшие исследования на Тимане должны быть ориентированы на поиск древних погребённых полиминеральных прибрежно-морских (литоральных) россыпей с характерными для них алмазами высокого ювелирного качества. Серьёзным препятствием для разведки и отработки месторождений типа Ичетью является большая (до 40—100 м) глубина залегания продуктивных отложений на водораздельных пространствах. Достоинством полиминеральной россыпи Ичетью являются локально высокие концентрации золота в гравийных карманах продуктивного пласта, достигающие $100\text{—}140$ г/м³, при среднем содержании золота в пласте около 1 г/м³ [7]. Комплексная отработка полиминеральных россыпей Среднего Тимана в недалёкой перспективе может оказаться экономически выгодной при планируемой в будущем крупномасштабной разработке открытым способом титаносных отложений малоручейской свиты ордовика, подстилающей полиминеральную россыпь Ичетью.

Литература

1. Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Мальков Б. А. Мантийные включения в диатремах северо-востока Русской платформы // ДАН СССР, 1979. Т. 249. № 3. С. 660—663.
2. Кухаренко А. А. Алмазы Урала. М.: Госнаучтехиздат, 1955. 516 с.

3. Мальков Б. А. Генезис кривогранных алмазов Тимана и Урала // ДАН СССР, 1992. Т. 323, № 4. С. 752—755.
4. Мальков Б. А. Алмазы и золото Тимана. Ухта: Ухтинский индустриальный институт. 1992. 25 с.
5. Мальков Б. А. Геологические и тектонические предпосылки алмазоносности Тимана и юго-западного Притиманья // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 41—44.
6. Мальков Б. А. Проблемы и перспективы алмазоносности Русской плиты, Тимана и Урала // Геология алмаза — настоящее и будущее. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2005. С. 347—354.
7. Мальков Б. А. Тиманское небо в алмазах: реальные перспективы коренной и россыпной алмазоносности Среднего Тимана // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар, 2006. С. 100—101.
8. Мальков Б. А. Ксенолиты и ксенокристы в кимберлитах России. Сыктывкар: Коми пединститут, 2009. 96 с.
9. Мальков Б. А., Тельнова О. П. Стратиграфическое положение и возраст металлоносных девонских отложений Среднего Тимана // Геология девона Северо-Востока европейской части СССР: Тезисы докладов совещания. Сыктывкар, 1991. С. 45—46.
10. Мальков Б. А., Филиппов В. Н., Швецова И. В. Необычный эндогенный парагенезис мелкого самородного золота из девонских россыпей Среднего Тимана // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 177—185.
11. Мальков Б. А., Холопова Е. Б. Трубки взрыва и алмазоносные россыпи Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1995. 50 с.
12. Мальков Б. А., Швецова И. В. Кривогранные алмазы и мелкое золото девонских россыпей Среднего Тимана // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2006. С. 104—107.
13. Мертвцов Д. Н. Хромовые гранаты из силурийских отложений севера Восточно-Европейской платформы // Минералы ультраосновных парагенезисов в кимберлитах и условия их образования. Новосибирск, 1988. С. 3—12.
14. Находки алмазов в палеозойских отложениях Тимана / Ф. В. Каминский, Ю. А. Клюев, А. А. Константиновский и др. // ДАН СССР. 1976. Т. 228. № 4. С. 917—920.
15. Россыпи алмазов России / С. А. Граханов, В. И. Шаталов, В. Р. Штыров, В. Р. Кычкин, А. М. Сулейманов. Новосибирск: Гео, 2007. 457 с.
16. Терешко В. В., Казанцева Г. Я., Кириллин С. И. Перспективы алмазоносности девонских отложений Южного Тимана // Геология девона Северо-Востока европейской части СССР: Тезисы докладов совещания. Сыктывкар, 1991. С. 76—77.

О ПЕРВОЙ НАХОДКЕ МОРСКИХ ПАЛЕОГЕНОВЫХ КОККОЛИТОФОРИД НА ПОВЕРХНОСТИ УРАЛЬСКИХ АЛМАЗОВ

Б. А. Мальков¹, А. Л. Холопова²

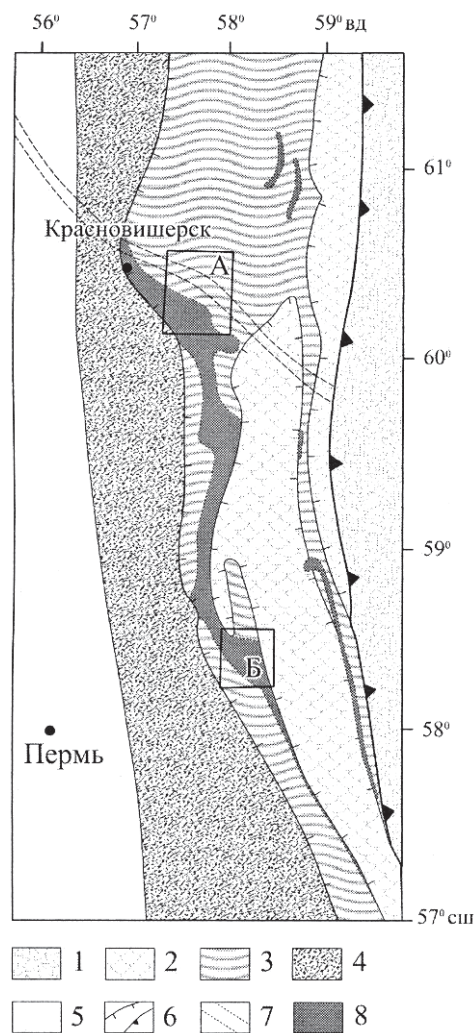
¹ Коми государственный пединститут, Сыктывкар

² Московский государственный университет, Москва

Алмазоносные палеороссыпи Вишерского Урала геологи давно и обоснованно относят к россыпям дальнего сноса. Эти россыпи приурочены к колчимским (лландовери) и такатинским (эмс) промежуточным коллекторам, которые формировались в аллювиальных и прибрежно-морских условиях (преимущественно в литорали), о чем свидетельствуют следы механической обработки поверхности алмазов при почти полном отсутствии в россыпях их парагенетических спутников — пиропов и хромшпинелидов [5, 9, 12]. Значительная часть уральских кривогранных алмазов сегодня утратила видимую связь с промежуточными коллекторами и залегает в переотложенном состоянии в эрозионно-карстовых, эрозионно-тектонических депрессиях, в зонах брекчирования и трещиноватости, и, наконец, в четвертичном и современном аллювии. Присутствие алмазов в зонах брекчирования, заполненных «местным» и перемещённым песчано-глинистым или известковистым материалом, вызвало большой соблазн у некоторых геологов объявить эти образования взрывными алмазоносными брекчиями, то есть принципиально новым, по их мнению, чисто «уральским» типом аргиллизированных до неузнаваемости алмазоносных магматических пород. Вещественных подтверждений первично-магматического происхождения своих «алмазоносных туффизитов» авторы найти не сумели [1, 16]. Но зато обнаружили удивительные факты, позволяющие внести коррективы в надуманную проблему «алмазоносных туффизитов» и взглянуть по-новому на «старую», казалось бы уже решённую, проблему уральских промежуточных алмазоносных коллекторов. Прокомментируем эти новые факты и суть обсуждаемой проблемы.

Алмазоносная россыпь Самаринского лога находится в Горнозаводском районе Пермской области в 130 км к северо-востоку от Перми и в 215 км южнее Красновишерска, в так называемой «западной» полосе региональной россыпной алмазоносности на Западном склоне Урала (см. рисунок). Она залегает на дислоцированных и брекчированных в зоне разлома франских известняках, интерпретированных В. И. Силаевым с коллегами, в качестве «взрывных брекчий» [1]. В ней (россыпи) пермскими геологами было обнаружено несколько кривогранных алмазов. На поверхности одного из них, субизометричного додекаэдра размером 0.7—0.95 мм, под электронным микроскопом обнаружилась тонкая полиминеральная поверхностная пленка, в которую оказалась «впаянной» крохотная, поперечником 4—6 мкм, эллиптическая кальцитовая микрофоссилия — кок-

колит, напоминающий миниатюрное колесо с внутренними «спицами» и отверстиями. Размер, форма, внутреннее строение и состав микрофоссилии позволяют уверенно относить её к элементам наружного панциря одноклеточных морских водорослей — кокколитофорид [2, 14]. Эти организмы хорошо известны специалистам, начиная с кембрия. Они обнаружены в породах нерасчленённого силуродевона Северной Африки, в карбоне США, в пермских отложе-



Геологическое положение Горнозаводского (Б) и Красновишерского (А) алмазоносных районов в Западной полосе россыпной алмазоносности Среднего Урала [1].

1 — Тагильский вулcano-плутонический пояс; 2 — Центрально-Уральское поднятие; 3 — Западно-Уральская структурная зона; 4 — Предуральский краевой прогиб; 5 — внутренняя область Русской плиты; 6 — линии надвигов; 7 — Тиманский глубинный разлом; 8 — полосы региональной россыпной алмазоносности Западного Урала с важнейшими (в прямоугольных рамках) Красновишерским и Горнозаводским алмазоносными районами

ниях Турции. А период их расцвета относится к мезозою и кайнозою. Но во всей Западной зоне Урала после герцинского горообразования вплоть до второй половины позднего мела не существовало никаких мезозойских морей: весь Урал всё это время оставался областью денудации [4]. И только в сантоне—маастрихте и в палеоцене—эоцене в Западную зону Урала дважды проникало море из Арктического бассейна по Предуральскому проливу [3, 4]. Вышеупомянутая водоросль напоминает по облику и строению эллиптические плаколиты рода *Chiasmolithus*, характерного для палеоцена-олигоцена многих районов мира [14]. Удивительная сохранность этой ажурной микрофоссилии убеждает в том, что она приросла к поверхности алмаза в процессе ранней аутигенной литификации морских алмазоносных отложений и не была впоследствии метаморфизована. Возраст самой водоросли должен соответствовать времени образования прибрежно-морской алмазоносной россыпи. Дальнейшая судьба алмаза и «оседлавшей» его микрофоссилии оказалась неразрывной при всех более поздних геологических процессах в альпийской истории возрождённого Урала.

Становится очевидным, что «флюидизатно-эксплозивные брекчии» Самаринского лога, как и их аналоги в Красновишерском районе, являются обычными осадочными и просадочными образованиями, заполняющими разнообразные зоны брекчирования и карстообразования. Неудивительно, что изредка в них попадают и алмазы из разрушенных древних промежуточных коллекторов и хорошо окатанная «морская» галька устойчивых пород и, главное, морская фауна палеогенового возраста [15]. Поверхностные полиминеральные пленки на алмазах вышеупомянутых брекчий Самаринского лога образованы целым рядом аутигенных минералов, включая сульфаты (барит, гипс, ангидрит), фосфаты, карбонаты (доломит, кальцит), филлосиликаты (селадонит, железистый хлорит), самородные элементы (Ni, Au и др.). Все они локализируются в ямках и кавернах травления на выпуклых гранях додекаэдров. Авторы работы [1] все полиминеральные плёнки на алмазах признают эпигенетическими, а возраст самой микрофоссилии, вопреки всем известным фактам истории и палеогеографии Урала, ошибочно предполагают позднепалеозойским.

Благодаря цементации при аутигенном минералообразовании, кальцитовая микрофоссилия оказалась прикрепленной к поверхности алмаза и одновременно защищенной от полного разрушения. И сегодня в любых вторичных условиях залегания уральских алмазов — в карстовых полостях, в зонах тектонического брекчирования, в делювии либо в современном аллювии — эти микрофоссилии из уцелевших фрагментов поверхностных пленок на алмазах объективно могут свидетельствовать о силурийском, раннедевонском, палеоценовом или ином времени формирования алмазоносных палероссыпей Урала. Понятно, что обнаружение микрофосси-

лий на поверхностных плёнках уральских алмазов — настоящий подарок Фортуны, и вероятность повторения подобных находок, требующих применения электронной микроскопии, очень невелика. Но не менее важно присутствие на многих уральских и тиманских алмазах самих, чудом уцелевших, аутигенных поверхностных плёнок или их фрагментов. Такие плёнки, как родимые пятна, всегда указывают на происхождение алмазов из древних промежуточных коллекторов. Именно в них (коллекторах) россыпные алмазы на стадии диагенеза обзаводятся аутигенными полиминеральными оболочками, как те, что заполняют неровности скульптурированной поверхности кривогранных уральских и тиманских алмазов. Скоропалительная трактовка [7] поверхностных минеральных плёнок на алмазах из россыпей в качестве ему сингенетичных очень далека от истины. Она не согласуется с известными геологическими фактами о характере и возрасте уральских и тиманских палеороссыпей [5, 9, 12]. Кимберлитовые первоисточники кривогранных россыпных алмазов Урала и Тимана, судя по всем их характерным минерагеническим признакам, располагались далеко за пределами уральского и тиманского мобильных поясов, в ареале эпикарельской Русской платформы [9]. Алмазы при дальней речной транспортировке приобретали выбоины, иногда раскалывались, основательно изнашивались в морской литорали и теряли все свои первичные мантийные и кимберлитовые «одежды». И только уже в аллювиальных или прибрежно-морских палеороссыпях они обзаводились новыми, теперь уже аутигенными поверхностными плёнками, как и многие другие кластогенные минералы, включая, например, кварц и золото, в алмазоносных литоральных псефитах Среднего Тимана [13]. Редкие находки в кимберлитовых трубках ископаемых организмов (белемнитов, конодонтов, остатков углефицированной флоры, спор и пыльцы древних растений) хорошо известны, как проверенный и надёжный способ геологической датировки возраста частично эродированных кимберлитовых трубок [10, 11]. В данном конкретном случае ситуация принципиально иная, и речь идёт об установлении возраста предполагаемого морского алмазоносного коллектора, при формировании которого на морском шельфе случайно «состыковались» алмазы, освобождённые при перемыве такатинских отложений, и остатки кокколитофорид — обитателей Предуральского палеоценового моря. Палеоценовый возраст кокколитофов из плёнок на уральских алмазах позволяет предполагать былое существование на Урале новых, палеоценовых (!), алмазоносных промежуточных коллекторов наряду с уже установленными ранее силурийскими и девонскими.

Авторы доклада признательны своим коллегам А. И. Антошкиной, Э. И. Лосевой, В. Н. Филипову за ценные консультации, конструктивную критику и полезное обсуждение затронутой проблемы.

Литература

1. Алмазы из флюидизатно-эксплозивных брекчий на Среднем Урале // Коллектив авторов: В. И. Силаев, И. И. Чайковский, В. И. Ракин и др. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 116 с.
2. Атлас породообразующих организмов (известковых и кремнёвых). М.: Наука, 1973. 268 с.
3. Беньямовский В. Н. Пролиты, водные массы, течения и палеобиогеографическое районирование морских бассейнов палеоцена северо-западной Евразии по фораминиферам // Бюл. МОИП. Отд. геологии. 2003. Т. 78. Вып. 4. С. 56—77.
4. Историческая геология. Учебник для вузов / Немков Г. И., Левицкий Е. С., Гречишников И. А. и др. М.: Недра, 1986. 352 с.
5. Константиновский А. А. Эпохи формирования алмазных россыпей в докембрии и фанерозое // Литология и полезные ископаемые, 2003. № 6. С. 622—640.
6. Лысюк Г. Н. Бактериальные структуры океанических железо-марганцевых конкреций. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 17 с.
7. Макеев А. Б., Дудар В. А. Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.
8. Мальков Б. А. Генезис кривогранных алмазов Тимана и Урала // ДАН СССР, 1992. Т. 323, № 4. С. 752—755.
9. Мальков Б. А. Актуальные проблемы алмазоносности Русской платформы // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы 14-го геол. съезда Республики Коми. Т. IV. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 61—63.
10. Мальков Б. А. Ксенолиты и ксенокриты в кимберлитах России. Сыктывкар: Коми пединститут, 2009. 96 с.
11. Мальков Б. А., Густомесов В. А. Находка юрского белемнита в кимберлитовой трубке «Обнажённая» на Оленёкском поднятии // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 11. С. 137—140.
12. Мальков Б. А., Холопова Е. Б. Трубки взрыва и алмазоносные россыпи Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1995. 52 с.
13. Мальков Б. А., Швецова И. В. Аутигенное золото в девонских литоральных псефитах Тимана. // Наследие А. Я. Кремса — в трудах ухтинских геологов. Сыктывкар: Коми книжное изд-во, 1992. С. 140—146.
14. Практическое руководство по микрофауне СССР. Т. 1. Известковый нанопланктон. Л.: Недра, 1987. 240 с.
15. Степанов И. С., Сычкин Г. Н. Алмазоносность европейского северо-востока России на основе анализа россыпей Урала // Алмазоносность европейского севера России. Сыктывкар, 1993. С. 58—65.
16. Чайковский И.И. Петрология и минералогия эксплозивно-грязевого вулканизма Волго-Уральской алмазоносной субпровинции. Автореферат дис. доктора г.-м. наук. Сыктывкар, 2004. 48 с.

КАРБОНАДО — ДРЕВНЕЙШИЕ ИМПАКТНЫЕ «АЛМАЗИТЫ» ЗЕМЛИБ. А. Мальков¹, А. М. Асхабов²¹ Коми государственный пединститут² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Бразильские и африканские карбонадо представляют уникальные по своим особенностям древнейшие мономинеральные горные породы — «алмазиты», коренные источники которых до сих пор неизвестны. Они присутствуют только в древних метаконгломератах протерозоя (формации Сопа и Томбадор) и в современных алмазоносных россыпях Бразилии и Центральной Африки. В кимберлитах и лампроитах всех мировых провинций карбонадо не обнаружены [22, 7]. Генезис карбонадо во многом загадочен. Одна группа исследователей связывает их происхождение с древнейшими импактными процессами, воздействующими на компактные скопления изотопнолегкого органического вещества типа шунгита или графита, присутствующего в различных древних породах земной коры [37, 14, 10, 30, 33]. Часть исследователей предполагает существование астероидов-импакторов, изначально обогащенных углеродом [28]. Действительно, общие содержания углерода в ахондритах-уреилитах и в углистых хондритах достаточно высоки — 4.0 и 4.6 мас. % соответственно

[1]. В железных метеоритах углерода обычно немного (~ 1.0 %). Но в некоторых из них, например, в железном метеорите Каньон Дьябло из Аризонского кратера присутствуют гнезда и крупные нодулы графита диаметром до 9 см. В пяти уреилитах-ахондритах и железном метеорите Каньон Дьябло установлены мелкие апографитовые импактные алмазы с примесью лонсдейлита [1]. Позднее такие же алмазы были найдены в антарктическом железном метеорите ALHA-77283 [2]. Самые примитивные метеориты — углистые хондриты — также содержат включения микроскопических алмазов, но принципиально иного типа. Эти алмазные частицы были захвачены планетезималиями из «межзвездной пыли» вместе с силикатными конденсатами на ранней стадии аккреции Солнечной системы [18]. В углистом хондрите Allende наряду с микроскопическими алмазами присутствуют также многослойные фуллереноподобные глобулы (диаметр 50—60 нм) изотопно легкого углерода, имеющие внутреннюю полость 2.5—5.0 нм [26, 5]. Подобные углеродные глобулы удается получать

искусственно в модельных экспериментах при высокотемпературном (1950—2500 °С) пиролизе различных углеводородов [5].

Некоторые исследователи усматривают отдаленное сходство «гладких» желваков карбонадо с метеоритами и подчеркивают их зональную структуру, выражающуюся в уменьшении пористости и величины кристаллитов их внешних зон [23]. Можно предположить, что в период гигантской метеоритной бомбардировки на Землю изредка падали особо крупные железные астероиды, обогащенные графитом. За счет ударного плавления графитовых нодул могли возникать желваки кристаллических карбонадо. Большая часть метеоритного железа при высоких ударных параметрах неизбежно испарялась, как это произошло при падении в Аризоне сравнительно небольшого по космическим меркам метеорита Каньон Дьябло с его предполагаемой начальной массой от 50 тыс. до 3 млн т [1]. Температуры плавления и кипения чистого железа 1535 и 2735 °С для нормального давления — легко достигаются при рядовых астероидных импактах. Иридиевые аномалии в тонких глобальных прослоях осадочных пород на рубежах крупных импактных событий особенно ярко свидетельствуют об испарении и конденсации тугоплавкого метеоритного вещества. Температуры плавления и кипения (конденсации) иридия: 2454 и 4380 °С, как и углерода: 3650 и 4350 °С [40], вероятно, достигались только при особо мощных астероидных импактах.

Железные метеориты — это осколки ранних дифференцированных протопланетных тел, имевших силикатные эвкритовые оболочки и железо-никелевые ядра, содержащие какое-то количество углеродистых веществ, способных тем не менее формировать довольно крупные «графитовые» гнезда и нодулы поперечником до 9 см [1, 4].

Другая группа исследователей считает желваки карбонадо мантийными ксенолитами, вынесенными на поверхность магмой неизвестного состава [20, 41]. При этом предполагается, что источником углерода с низким значением отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для образования карбонадо в верхней мантии служили какие-то углеводороды [34]. Третья группа исследователей полагает, что карбонадо, возможно, являются реликтами древнейших мантийных алмазов, прошедших сложную историю метаморфизма, сопоставимую по длительности с возрастом Земли [6]. Обе последние гипотезы не находят убедительных минералогических подтверждений формированию карбонадо в верхней мантии и не дают разумных объяснений их аномальному для эндогенных пород парагенезису.

Мы рассматриваем карбонадо как уникальную импактную пористую породу, для кристаллизации которой из углеродного расплава требуются не только высокие давления, превосходящие многократно возможные давления в мантии Земли [15, 25], но и аномальные температуры, превышающие температуру углеродного ликвидуса: 3650—4000 °С [8, 25].

Такие температуры, недостижимые в земной мантии, могут реализоваться только в крупных ударных бассейнах ранней Земли. Подтверждением такой связи служит весьма древний изохронный возраст кристаллической матрицы карбонадо, около 3811 ± 1800 млн лет, и включенных в нее кристаллов рутила с возрастом порядка 3916 ± 1300 млн лет, установленным локальным Pb–Pb методом [36]. Независимым подтверждением очень большой древности самих карбонадо служит также присутствие в их алмазных кристаллитах азотных сегрегаций типа 1aA вместо единичных замещающих атомов (тип 1b). Для целей датирования сегодня широко используется инфракрасная спектроскопия, позволяющая оценивать количество и агрегатное состояние азота в алмазе и получать информацию о времени его пребывания в мантии при данной температуре (или, наоборот, определять температуру среды по известному времени пребывания) [23].

Присутствие азотных сегрегаций в алмазных кристаллитах бразильских и африканских карбонадо было установлено по наличию острых абсорбционных пиков при 1384 см^{-1} в инфракрасных (ИК) спектрах [31, 23]. Для изменения агрегатного состояния примесного азота в алмазе требуются высокие «мантийные» температуры (выше 800 °С) и длительное время отжига [13, 31]. Первоначально огромная длительность формирования азотных сегрегаций (плейтелитс), пропорциональная их измеренной под микроскопом абсолютной величине, была доказана теоретическими расчетами по кристаллофизическим формулам [13]. Сейчас кинетика агрегирования атомов азота в алмазах уже хорошо изучена экспериментально в широком диапазоне P–T-параметров, что позволяет приблизительно оценивать длительность отжига в природных условиях по модельным уравнениям реакций агрегирования и соответствующим им диаграммам [27]. Так, время агрегирования азота из состояния 1b в 1aA при заданной температуре «мантийного» отжига 1000 °С в бразильских карбонадо оценено в 3 млрд лет [23]. Послеотжиговое пребывание карбонадо в метаконгломератах Сопа составляет 1700—1750 млн лет [36]. Следовательно, возраст бразильских карбонадо с учетом предполагаемого времени их «мантийного» отжига достигает 4700 млн лет, превышая Pb–Pb изотопный возраст самих карбонадо и даже возраст Земли. Напрашивается вывод, что агрегирование азота в бразильском карбонадо происходило несколько быстрее, чем принято в модельных расчетах [23]. Но в целом расчетные значения времени отжига карбонадо верны и не противоречат представлениям об их импактном происхождении. Действительно, геотермический градиент в катархейскую эпоху был очень высок, и температура в 1000 °С достигалась на глубине всего в 35 км [24]. Астероиды около 4 млрд лет назад создавали на поверхности Земли и Луны ударные кратеры и бассейны диаметром 300—1200 км и глубиной порядка 30—120 км, соизмеримой с величиной космических удар-

ников [17, 12]. На дне ударных кратеров и бассейнов из углеродных расплавов при высочайших РТ-параметрах кристаллизовались мономинеральные породы — карбонадо. Их отжиг начинался сразу после охлаждения пород до ископаемых геотерм и, возможно, происходил не в мантии, а в земной коре. Присутствие в карбонадо, в их алмазных кристаллитах, радиационных дефектов, как полагают специалисты, могло способствовать ускорению агрегирования одиночных атомов азота [34].

Карбонадо на Земле встречаются в одном ареале диаметром около 3000 км в пределах когда-то единого катархейского Бразильско-Африканского кратона. В протерозойских конгломератах Сопа в бразильском штате Минас-Жерайс наряду с карбонадо присутствует несколько разновозрастных популяций обломочных цирконов. Цирконы одной из них имеют изохронный U—Pb изотопный возраст 3599 ± 12 млн лет, древнейший на всей Южно-Американской платформе [35]. Внутри желваков карбонадо иногда присутствуют относительно крупные (до 50—150 мкм) округлые «овоиды» циркона, представляющие его оплавленные (!) включения. Другая генерация мельчайших (3—5 мкм) кристалломорфных зерен циркона находится в миаролах и в интерстициях алмазных кристаллитов. Абсолютный возраст тех и других цирконов определен не был, поэтому история формирования и последующей эндогенной модификации карбонадо, к сожалению, осталась не изученной в деталях [20, 41]. Оплавленные и частично разложенные на окислы ZrO_2 и SiO_2 зерна циркона внутри карбонадо свидетельствуют о том, что температура углеродного расплава достигала 1825—2550 °С, подтверждая, тем самым, его аномальную природу. Об этом же свидетельствуют высокие (до 4—5 мас. %), зафиксированные зондом, содержания TiO_2 в разложенных цирконах [20]. Его поставщиком—источником в цирконах, вероятно, были «соседние» расплавленные при высоких температурах зерна рутила. Это подтверждается своеобразной морфологией выделений рутила в алмазной матрице, иногда имеющих форму идеальных глобул с гладкой поверхностью и диаметром 2.5 мкм. Гораздо чаще выделения рутила имеют форму «сосисок» длиной 10—12 мкм при толщине около 3 мкм [20]. Температура «сухого» плавления рутила 1825—1860 °С [39, 40] прямо свидетельствует об очень высокой температуре углеродного расплава. В обычных эндогенных породах глобулы плавления/разложения циркона и рутила неизвестны, но они зафиксированы в импактных стеклах ряда астроблем, включая хорошо изученные Карскую и Попигайскую астроблемы России [2, 9].

Радиологический возраст рутила ($\sim 3916 \pm 1300$ млн лет) из карбонадо ($\sim 3811 \pm 1800$ млн лет) заслуживает особого обсуждения. Он, как видим, близок возрасту алмазной матрицы, всего на 100 млн лет превосходя его. Этот изотопный возраст рутила должен отражать время раннего термального (импактного) события, когда горячий углеродный расплав (!)

воздействовал на захваченные им зерна древнего рутила, разрушил и омолодил их Pb—Pb изотопные системы. Такое омоложение обнаруживают, например, ксеногенные (древние) мантийные цирконы из кимберлитов, которые «забывают» свой собственный возраст при воздействии на них кимберлитовой магмы [3]. Именно на этом феномене основано определение возраста самих кимберлитов по ксеногенным (!) цирконам. Кроме рутила в матрице карбонадо встречаются микровключения циркона и бадделейта. Образование последнего, вероятно, связано с термическим разложением кристаллов циркона под действием горячего углеродного расплава при температурах выше 1800 °С. Такое образование бадделейтовых оболочек вокруг зерен циркона наблюдается, например, в тагамитах Карской астроблемы [16]. Апоцирконовые сферулы продуктов ударного плавления/разложения циркона диаметром 30 мкм наблюдались С. А. Вишневым в импактных стеклах Попигайской астроблемы [2]. Им же наблюдались микроскопические глобулы рутила в кварцевом стекле из попигайских импактитов. Кварцевое стекло вблизи этих глобул содержит до 6.44 мас. % TiO_2 . Признаки плавления/разложения циркона и рутила в породах и стеклах являются надежными индикаторами аномально высоких (постударных) температур порядка 1825—2550 °С [2]. К сожалению, следы плавления включений бадделейта в карбонадо пока не наблюдались или остались незамеченными [20]. Бадделейт, как и циркон, — очень важный индикатор высоких температур. Температура его плавления составляет 2720 °С и недостижима в известных эндогенных процессах. В то же время бадделейт как продукт термического разложения/плавления циркона, сопровождающего ударное сжатие, установлен во многих тектитах, поля которых на Земле всегда связаны с ударными кратерами и астроблемами. Установлен бадделейт в лунном реголите и в Ливийских высокотемпературных стеклах Сахары, имеющих U—Pb возраст 30 млн лет и связанных предположительно с взрывом кометы в земной атмосфере.

Необычное происхождение карбонадо подтверждается не только облегченным (как у шунгита) изотопным составом углерода, но их крипстокристалличностью, высокой пористостью ($\leq 10\%$), несвойственной для глубинных пород, полным отсутствием в них явных силикатных и рудных высокобарных «мантийных» включений и огромным количеством (более 100) низкобарных минералов неясного происхождения. Часть этих минералов, например рутил и циркон, могла быть механически захвачена ударным углеродным расплавом из пород земной коры. А минералы позднейшего гидротермального и экзогенного происхождения заполнили в карбонадо трещины и поровые пространства в «алмазитовом» матриксе. Такое тесное совмещение в одном куске карбонадо минералов различной барофильности можно представить только в связи с быстротечными импактными процессами [8—10]. Нечто подобное наблюдается в та-

гамитах земных ударных кратеров, когда высокобарные импактные алмазы вместе с многочисленными низкобарными минералами земной коры находятся в цементирующем их стекловатом тагамитовом матриксе [11, 16], а желвачки импактных алмазов, например апоугольных тогоритов в Карской астроблеме, пересекаются жилками гидротермального кварца [11, 14]. Присутствие высокобарных фаз типа коэсита, стишовита или силикатного перовскита в карбонадо весьма вероятно, но пока, к сожалению, не установлено. Следы шоковой деформации минералов, захваченных углеродным расплавом, при его остывании быстро залечиваются и исчезают в результате перекристаллизации.

Очень симптоматично присутствие в алмазных кристаллитах, слагающих карбонадо, атомов примесного Si⁰ и эксклюзионных ламелл SiC. Они свидетельствуют о высочайших «ударных» РТ-параметрах образования алмаза и эксклюзии кремния из твердого раствора при их снижении [15, 8]. В карбонадо присутствует ряд самородных элементов и их сплавов, а также тугоплавкие карбиды железа, кремния и вольфрама [28, 20]. Образование карбидов и части самородных металлов лучше всего объяснимо их кристаллизацией из горячего импактного углеродного расплава в бескислородной среде. Температура этого расплава, судя по признакам явного плавления/разложения в нем включений рутила и циркона, превосходила известную по справочникам температуру плавления этих минералов, равную 1825—2550 °С [38, 39, 40], и достигала 3650—4000 °С вблизи углеродного ликвидуса, согласно известным диаграммам фазового состояния углерода [25, 9].

Представляет большой интерес изохронный Рb–Рb возраст семи зерен кварца, включенных в карбонадо: ~ 3247±800 млн лет [36]. Он свидетельствует о том, что именно в это время пустоты в карбонадо заполнял горячий флюид, из которого кристаллизовался кварц и сопутствующие ему минералы. И это, без сомнения, происходило в земной коре при умеренных температурах и давлениях. К сожалению, пока еще не датированы локальным методом включения циркона, монацита, ксенотима, которые могли бы восстановить и прояснить в деталях всю термическую историю бразильских и африканских карбонадо в земной коре с момента их образования около 3.8—3.9 млрд лет назад.

Практически мгновенное и хаотическое смешение высокобарных и низкобарных минералов происходит в ударных бассейнах и кратерах на поверхности Земли. И главное, что высокобарные минералы: якутит, тогорит, стишовит, коэсит, рингвудит — имеют здесь совсем не глубинно-мантийное, а импактно-коровое, то есть, по сути, поверхностное происхождение. Карбонадо — это не минерал, как иногда ошибочно полагают [6, 20, 21], а мономинеральная горная порода «алмазит» с миаролитовой текстурой, возникающая в результате быстрой кристаллизации горячих углеродных расплавов в ударных бассейнах

Земли [8, 9, 10]. Понятно, что такой расплав захватывает огромное количество низкобарных минералов из разнообразных поверхностных пород мишени и, быстро застывая и кристаллизуясь, метаморфизует, расплавляет и цементирует их. В результате этого рождаются земные горные породы — карбонадо, представляющие тугоплавкие пористые (≤10 %) гипербарические фрагменты ранних алмазоносных импактитов с рекордным возрастом 3.8—3.9 млрд лет.

Образование «кимберлитовых» алмазов перидотитового и эклогитового парагенезисов происходит в породах истощенной субконтинентальной литосферной мантии значительно позднее, чем формирование желваков карбонадо в земной коре. И главное, происходит принципиально иным способом. Алмазы кристаллизуются не из углеродсодержащих силикатных расплавов, как принято думать, а из флюидонасыщенных карбонатитовых расплавов по механизму длительного и многостадийного метасоматического роста их кристаллообластов в твердых перидотитах и эклогитах в поле стабильности алмазной фазы [7, 32]. Длительный и многостадийный метасоматический рост алмазов в мантийных породах однозначно подтверждают многие морфологические, кристаллофизические и геохимические признаки кристаллических индивидов.

Общее время образования и нахождения (резиденции) кристаллов алмаза в мантии до их извержения кимберлитовой магмой, по радиометрическим изотопным данным и степени агрегирования азота, варьирует от 40 млн до 3 млрд лет даже в пределах одного (!) мантийного ксенолита [3]. Максимальное время отжига «кимберлитовых» алмазов (~ 3 млрд лет) сопоставимо со временем отжига бразильских и африканских карбонадо. Но абсолютный возраст «кимберлитовых» алмазов всегда значительно (на 300—500 млн лет) меньше аналогичного возраста карбонадо.

Как видим, карбонадо принадлежат к древнейшим алмазоносным породам Земли с возрастом 3.8—3.9 млрд лет. Их всестороннее исследование приоткрывает нам самые таинственные моменты образования алмазов в природе из горячих углеродных расплавов ударного происхождения и проясняет самые темные страницы ранней истории Земли в промежутке между Великим столкновением 4.515 млрд лет назад и завершающим этапом гигантской метеоритной бомбардировки 3.87 млрд лет назад, когда ударные бассейны типа лунного Моря Дождей (диаметр 1200 км) формировались и на поверхности Земли. Вероятно, неслучайным является совпадение абсолютного возраста земных карбонадо с возрастом Моря Дождей.

Важнейшей задачей в дальнейшем изучении природы карбонадо нам представляется изотопное датирование относительно крупных, до 50—150 мкм, «овоидов» оплавленного циркона, впаянных в криптокристаллический алмазитовый матрикс. Их абсолютный возраст должен в точности соответ-

ствовать времени термального события, связанного, наиболее вероятно, с каким-то древним астероидным импактом.

Мы признательны нашим коллегам: Д. Б. Ефимову, В. А. Петровскому, А. Е. Сухареву (Коми НЦ УрО РАН), и Максимилиану Мартинсу (Федеральный университет штата Минас-Жерайс, Бразилия) за полезное и плодотворное обсуждение затронутой проблемы.

Литература

1. Вдовыкин Г. П. Алмазы в метеоритах. М.: Наука, 1970. 127 с.
2. Вишневецкий С. А. Астроблемы. Новосибирск: ООО «Нонпарель», 2007. 288 с.
3. Зайцев А. И. О возрасте алмазов Якутской алмазодобывающей провинции // Отечественная геология, 2008. № 5. С. 79—85.
4. Зиновьева Н. Г., Грановский Л. Б. Эволюция железо-силикатного отношения обыкновенных хондритов и генетические типы железных метеоритов // Доклады АН, 2009. Т. 424, № 4. С. 526—530.
5. Ковалевский В. В. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация. Автореф. докт. дис., Сыктывкар, 2007. 38 с.
6. Лютоев В. П., Глухов Ю. В. Парамагнитные азотные центры в монокристаллических и поликристаллических разновидностях алмаза // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2006. С. 90—92.
7. Мальков Б. А. Геология и петрология кимберлитов. СПб.: Наука, 1997. 282 с.
8. Мальков Б. А. Бразильские карбонадо — самые барофильные и тугоплавкие горные породы на Земле // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2005, № 4. С. 5—6.
9. Мальков Б. А. Бразильские карбонадо — продукт гипербарической кристаллизации импактного расплава // XV Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии: Материалы совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 79—82.
10. Мальков Б. А. Карбонадо — продукт гипербарической кристаллизации импактного апошунгитового расплава // Органическая минералогия: Материалы II Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск: ИГ КНЦ РАН, 2005. С. 170—172.
11. Мальков Б. А. Импактные алмазы (тогориты) и медистое золото (купроаурит) в импактиках Карской астроблемы // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 102—104.
12. Мальков Б. А. Рудный потенциал крупных (Карская, Попигайская, Кожимская) и гигантских (Вредефорт, Садбери, Бангуи) астроблем // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 25—26.
13. Мальков Б. А., Асхабов А. М. Азотные сегрегации (плейтелиты) в кристаллах алмаза — продукт мантийного отжига // ДАН СССР, 1979. Т. 248, № 6. С. 1420—1423.
14. Мальков Б. А., Езерский В. А. Карбонадо — импактная апошунгитовая скрытокристаллическая разновидность природных алмазов // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 57—59.
15. Мальков Б. А., Ракин В. И. Примесный кремний — индикатор гипербарических условий образования карбонадо // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 67—68.
16. Мальков В. Н., Филиппов В. Н. Особенности минерального состава жильных тагамитов Карской астроблемы // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы 4-го Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 156—159.
17. Очерки сравнительной планетологии / К. П. Флоренский, А. Т. Базилевский и др. М.: Наука, 1981. 328 с.
18. Древнейшие цирконы Восточно-Антарктического щита (Земля Эндерби): характеристика первичной континентальной коры / Н. В. Родионов, Б. В. Беляцкий, А. В. Антонов, С. А. Сергеев // XVIII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А. П. Вернадского: Тезисы докладов. М., 2007. С. 225—226.
19. Причины разнообразия морфологии и примесного состава алмазов из эклогита трубки Удачная / А. С. Степанов, В. С. Шацкий, Д. А. Зедгенизов, Н. В. Соболев // Геология и геофизика, 2007, Т. 48, № 9. С. 974—988.
20. Сухарев А. Е., Петровский В. А. Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования // Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 195 с.
21. Микрополикристаллическая фация мантийных алмазов / А. Е. Сухарев, В. А. Петровский, В. И. Силаев, В. Н. Филиппов // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 63—65.
22. Францессон Е. В., Каминский Ф. В. Карбонадо — разновидность алмаза некимберлитового генезиса // ДАН СССР, 1974. Т. 219, № 1. С. 187—189.
23. Карбонадо Бразилии и Убанги: сравнение с другими формами микрокристаллических алмазов на основе изотопов углерода и азота / Д. Шелков, А. Б. Верховский, Х. Дж. Милледж, К. Т. Пиллинджер // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 2. С. 315—322.
24. Шульдинер В. И. Свидетели ранней истории Земли // Природа, 1986, № 4. С. 72—79.
25. Bundy F. R., Basset W. A., Weathers M. S., Hemley R. J., Mao H. K., Goncharov A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon, 1996. Vol. 34, No. 2, pp. 141—153.
26. Buseck P. R. Geological fullerenes: review and analysis // Earth Planet Sci, 2002; v. 203; pp. 781—792.
27. Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond // Proc. Roy. Soc. London, 1982, A381, N 1780, p. 238—242.
28. Haggerty S. E. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and Supernovae // Science, 1999; v. 285; p. 851—860.
29. Heney P. J., Vicenzi E. P., De S. Strange diamonds: The mysterious origin of carbonado and framesite // Elements, 2005; v. 1; p. 85—89.

31. Kagi H., Takahashi K., Hidaka H., Masuda A. Chemical properties of Central African carbonado and its genetic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994; v. 58; p. 2629—2638.
32. Malkovets V. G., Griffin W. L., O'Reily S. Y., Wood B. J. Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link // *Geology*, 2007; v. 35; no. 4; p. 339—342.
33. McKeegan K. D., Kudryavtsev A. B., Schopf J. W. Raman and ion microscopic imagery of graphitic inclusions in apatite from older than 3830 Ma Akilia supracrustal rocks, west Greenland // *Geology*, 2007; v. 35; no. 7; p. 591—594.
34. Nadolnny V. A., Shatsky V. S., Sobolev N. V., Twichen D. J. Observation and Interpretation of Paramagnetic Defects in Brazilian and Central African Carbonados // *American Mineralogist*, 2003; v. 88, № 1; p. 11—17.
35. Richardson S. H., Gurney J. J., Erlank A. J., Harris J. W. Origin of diamonds in old enriched mantle // *Nature*, 1984; v. 310; p. 198—202.
36. Sano Y., Yokochi R., Terada K., Chaves M. L., Ozima M. Ion microprobe Pb—Pb dating of carbonado, polycrystalline diamond // *Precambrian research*, 2002; v. 113; p. 155—168.
37. Smith V. J., Dawson J. B. Carbonado: Diamond aggregates from early impact of crustal rocks // *Geology*, 1985; v. 13, p. 342—343.
38. The 33rd Lunar and Planetary Science Conference / W. S. Kiefer, P. D. Spudis, A. H. Treiman // *Episodes*, 2002. Vol. 25, no. 2; p. 122—123.
39. Минералогическая энциклопедия. Л.: Недра, 1985. 510 с.
40. Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1985. 520 с.
41. Petrovsky V. A., Martins M., Wirth R., Silaev V. I., Sukharev A. E., Karfunkel J. Micro- and nanodimension inclusions in carbonados // *Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара*. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 139—142.
42. Луканин О. А., Кадик А. А., Русаков С. В. Валентное состояние железа и содержание воды в тектитовых и импактитовых стеклах // *Метаморфизм, космические, экспериментальные и общие проблемы петрологии: Материалы Международного (X Всероссийского) петрографического совещания*. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. Т. 4. С. 160—162.
43. Фельдман В. И., Сазонова Л. В., Козлов Е. А. Образование высокоплотных модификаций минералов в ударных волнах // *Там же*. Том 4. С. 240—242.

ЗОЛОТО КВАРЦ-СУЛЬФИДНЫХ РУД ПОЛЯРНОГО УРАЛА — ОТ НАНОЧАСТИЦ ДО МАКРОИНДИВИДОВ

Т. П. Майорова^{1,2}, С. К. Кузнецов², В. Н. Филиппов²

¹Сыктывкарский государственный университет,

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; mayorova@geo.komisc.ru

Проблема обогащения «упорных» золото-сульфидных руд, связанная, в том числе, с оценкой соотношения в них «невидимого» и свободного золота остается до сих пор актуальной. При поисковых и оценочных работах на коренное золото, как правило, для определения содержания золота в рудах различных минералого-геохимических типов (сульфидных, кварц-сульфидных и т. д.) применяются пробирный и атомно-абсорбционный анализы, не позволяющие оценить содержание различных форм нахождения золота в рудах — «невидимого», субмикронного, свободного. На стадии оценки месторождения проводятся технологические исследования большеобъемных проб. Ранее для визуализации нахождения золота разной размерности на поверхности рудного образца и приближенной оценки содержания золота в рудах был предложен минераграфический метод [3], одним из недостатков которого являлась вероятность пропуска золотин микронных размеров и ошибок в выделении преобладающих размеров зерен в случайных срезах аншлифов. В настоящее время для этих целей может служить метод сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа с энергодисперсионным спектрометром, широко внедряющийся в последние годы в научные и прикладные исследования и становящийся вполне доступным. СЭМ и микрондовый рентгеноспектральный анализ позволяют более четко визуализировать выделения золота за счет применения вторичных и упругоотраженных электронов, энергодисперсионного спектрометра, имеет высокую разрешающую способность, позволяющую видеть частицы размером менее 1 мкм и проводить экспрессную оценку распределения золота разной степени дисперсности в аншлифах параллельно с минералогическими исследованиями.

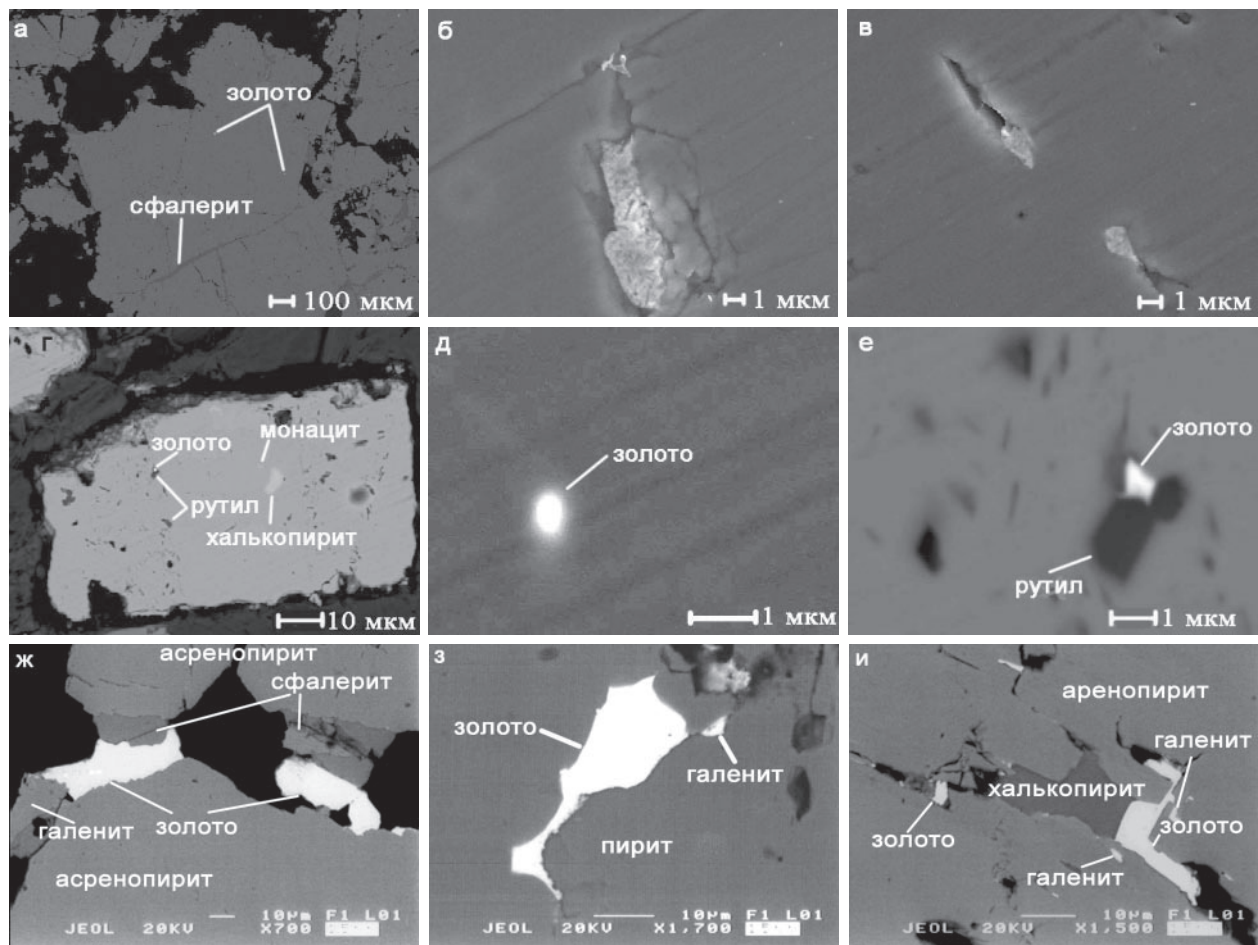
На западном склоне Полярного Урала в центральной части хребта Манитаньрд выделен Нияюско-Нияхойский золоторудный район с известными золото-кварц-сульфидными рудопроявлениями Верхняяюское 1 и 2, Нияхойское 1 и 2. Преобладающим минеральным типом руд является золото-пирит-арсенопиритовый. На наиболее изученном месторождении Верхняяюское 2 основными рудными мине-

ралами являются арсенопирит и пирит, в подчиненном количестве присутствуют халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин и ряд редких минералов [2]. Здесь развита зона окисления, прослеживающаяся на глубину не менее 18—20 м от поверхности.

При минералогическом изучении руд месторождения на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром «Link» с программным обеспечением ISIS 300 в аншлифах обнаружены выделения золота, которые по размерам можно разбить на четыре типа: 1 — наночастицы (300—500 нм до 1 мкм); 2 — субмикронные частицы (1—5 мкм); 3 — микронные частицы (10—20 мкм); 4 — макрочастицы (> 100 мкм). Золото 1 типа — «невидимое» умеренновысокопробное в арсенопирите с пробностью 864—909 ‰ (среднее — 889 ‰), 2 типа — субмикронное в арсенопирите, реже в пирите в виде изометричных обособлений (пробность 783—940 ‰). Золото этой размерности принадлежит ранней пирит-арсенопиритовой стадии минералообразования [3]. Более крупное золото 3 типа вытянутой или неправильной формы в срезе, часто ассоциирует с халькопиритом, галенитом, сфалеритом и приурочено к микротрещинкам в пирите и арсенопирите. Золото низкопробное (< 700 ‰) вплоть до электрума и кюстелита (256—701 ‰) с постоянным присутствием примеси ртути (до 3.6 мас. %) [3].

Это золото второй генерации относится к поздней халькопирит-галенит-сфалеритовой стадии минералообразования, хотя в области ее развития встречается и субмикронное золото в арсенопирите ранней генерации. Золото 4 типа в проанализированных аншлифах не встречалось, но отмечалось другими исследователями и, судя по размерности золота в зоне окисления месторождения, оно относится преимущественно к классу мелкого (0.1—0.25 мм) [1], изредка до 2—7 мм. Содержание золота в месторождении Верхнеияуское 2 значительно превышает 1 г/т вплоть до промышленных значений. Таким образом, на месторождении представлен весь диапазон размерности золота — от наночастиц до золота мелкого класса крупности.

На примере двух аншлифов, характеризующих области развития ассоциаций первой стадии минералообразования, в преимущественно арсенопиритовых и, существенно пиритовых, рудах установлено присутствие золота 1 и 2 типов — наночастиц и субмикронных выделений, которые локализируются исключительно в арсенопирите. Золото в пределах аншлифов распределено неравномерно. Площадь аншлифов примерно одинакова, около 490 мм² и в каждом из них обнаружено только по одному зерну арсенопирита, содержащего включения золота. Зерно изометричной формы (см. рисунок, а) размером 1×1 мм со-



Зерна арсенопирита (а, г) с субмикронными удлинненными (б), каплевидными (в) и нановключениями золота (д, е). Золото II в ассоциации с халькопиритом, галенитом и сфалеритом, развивающееся по трещинкам в арсенопирите и пирите (ж, з, и)

держит 6 золотинок: удлиненной формы (см. рисунок, б) размерами соответственно 6×2 , 2×1 и 8×4 мкм, либо веретенообразной и удлиненно-каплевидной формы (см. рисунок, в) примерно одинаковых размеров $\sim 2 \times 1$ мкм.

Другое зерно с прямоугольным сечением (см. рисунок, г) имеет размеры 70×40 мкм и содержит 4 золотинок нано- и субмикронной размерности: нановключения размером ~ 300 и ~ 500 нм (см. рисунок, д), с ромбоидальным сечением размером $\sim 0.8 \times 0.8$ мкм (см. рисунок, е), удлиненным (по длинной оси ~ 1 мкм, по короткой ~ 300 нм).

Зона развития халькопирит-галенит-сфалеритовой ассоциации поздней стадии с более крупным золотом 3 типа (см. рисунок, ж, з, и) охарактеризована изучением 7 аншлифов примерно одинаковой площади ~ 490 мм². В разных аншлифах установлено от 3 до 17 выделений золота. Тенденция такая — чем больше золотинок установлено на рудном срезе, тем мельче их размеры и наоборот. По данным И. Н. Масленицкого (1944) в аншлифе руды площадью 350 мм² при содержании золота 2 г/т и равномерном его распределении может быть обнаружено 18 золотинок диаметром 3 мкм или единичное зерно более крупного размера. Исходя из этого, содержание нано-субмикронного золота в арсенопирите на участках, в которых отобраны аншлифы, можно оценить в 0.01—0.5 г/т, а более крупного, связанного с халькопирит-галенит-сфалеритовой ассоциацией от 2 до 70 г/т. При этом, размеры золота II (второй генерации) превышают таковые золота I (первой генерации) по крайней мере на порядок, часто и выше. По данным исследования технологической пробы руд месторождения Верхне-нияуского 2 доля субмикронного (< 0.047 мкм) составляет 16.1 %, микронного (0.044—0.1 мкм) — 8.4 %, т. е. в сумме 24.5 %.

Характерной чертой золота данного месторождения является то, что нано и субмикронное (до ~ 5 мкм) золото I умеренновысокопробное и не содержит примеси ртути, а микронное и более крупное золото

II низкопробное (< 700 ‰) и всегда содержит примесь ртути (до 3.6 мас. %). При определении химического состава нано и субмикроскопического золота с помощью рентгеноспектрального анализа возникают определенные трудности, поэтому некоторые методические аспекты будут обсуждаться в докладе.

Таким образом, на месторождении Верхне-нияуское 2 представлен весь диапазон размерности золота — от наночастиц до мелкого класса крупности. Приборные характеристики сканирующей электронной микроскопии и микронного рентгеноспектрального анализа позволяют визуализировать и учитывать золото наноразмерности, проводить экспрессную оценку содержания золота по поверхностным срезам руд, что может найти применение при выявлении минералогической зональности в распределении золота разных классов крупности, генетических построений, реконструкции последовательности рудообразования, а также обогащения и переработке руд.

Работа выполнена при поддержке ОНЗ РАН № 2 проект № 09-Т-5-1015, интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН № 09-И-05-2002, научной школы НШ-7198.2010.5. и научно-педагогической школы НППШ № 712.

Литература

1. Артеева Т. А. Особенности золота кор выветривания Нияуско-Нияхойского рудного поля (хр. Манитаньрд, Полярный Урал) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 18-ой научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 6—8.
2. Кузнецов С. К., Майорова Т. П., Сокерина Н. В., Филиппов В. Н., Салихов И. А. Золоторудная минерализация Верхне-нияуского месторождения на Полярном Урале // Петрогенезис и рудообразование: XIV Чтения памяти акад. А. Н. Заварицкого. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2009. С. 184—187.
3. Масляницкий И. Н. О некоторых случаях образования дисперсных образований золота из сульфидов железа // Докл. АН СССР, 1944. Т. 45. № 9. С. 405—408.

САМОРОДНЫЙ ПАЛЛАДИЙ В ЗОЛОТЕ ИЗ КОНГЛОМЕРАТОВ ОБЕИЗСКОЙ (O₁ob) НА ХРЕБТЕ МАЛДЫНЫРД (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Н. Ю. Никулова, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

На хр. Малдынырд золото с примесью палладия известно в фукситовых прожилках в риолитах саблегорской (R₃-V sb) свиты [6, 7], в породах позднекембрийско-раннеордовикской алькесвожской (C₃-O₁al) свиты [1, 2, 4] и песчаниках обеизской (тельпосской) свиты [5]. Собственные минералы палладия — стибиопалладинит (Pd₃Sb), мертиит (Pd₅SbAs) и агенеит ((Pd, Hg)₃As) образуют вкрапления и каймы на золоте из фукситовых прожилков в риолитах [3, 6, 7]. Мертиит был обнаружен также в золоте из песчаников воротинской толщи фобеизской свиты [5].

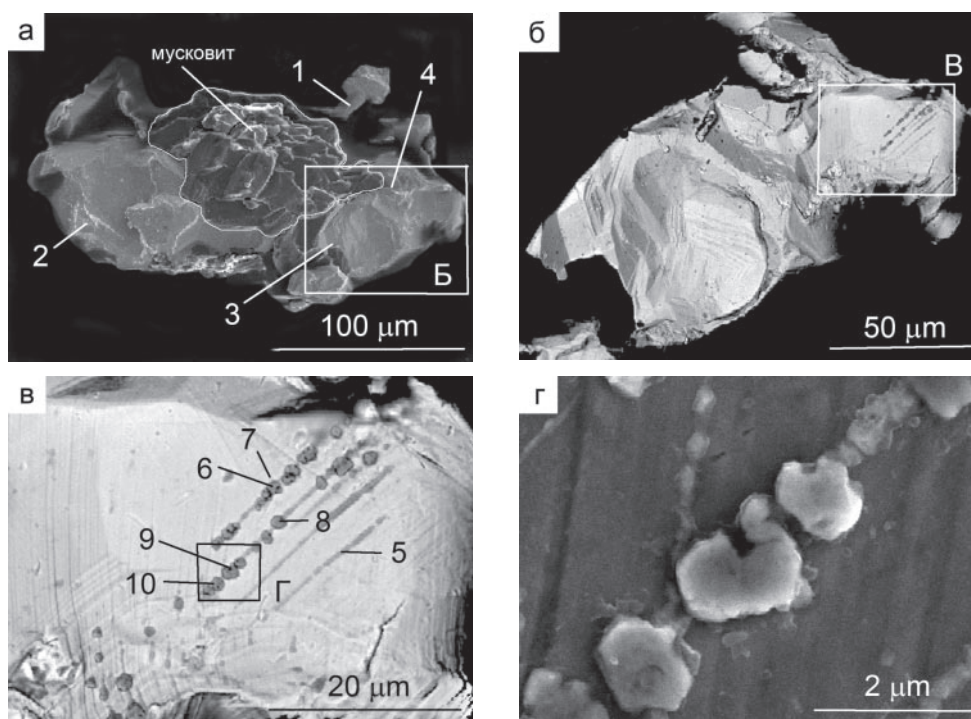
Изучение состава 19 золотин из конгломератов (сканирующий электронный микроскоп JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link) показало, что среди них преобладает электрум (11 зерен), содержащий (мас. %): 70.39—77.46 Au и 22.93—28.25 Ag, в шести зернах электрума отмечается также примесь Pd (1.04—6.06 %) и в одном зерне Hg (0.79 %). Две золотины представлены высокопробным золотом, в одной из которых установлена примесь палладия (1.25 мас. %) и в одной — меди (1.43 %). Необычный состав имеет одно зерно электрума (обр. 167-12), в котором обнаружены микровключения самородного палладия (см. таблицу и рисунок).

На электронно-микроскопических изображениях (см. рисунок) видно, что золотина, в цент-

Химический состав обр. 167-12, мас. %.

№ точки замера	Au	Ag	Pd	Fe	Сумма
1	73.67	25.24	1.42	—	100.33
2	73.85	25.29	—	0.35	99.49
3	70.91	23.97	1.30	—	95.72
4	73.19	25.75	1.04	—	99.98
5	28.73	10.26	76.63	0.67	116.29
5*	24.70	8.82	65.89	0.58	99.99
6	6.85	4.90	94.61	1.12	107.48
6*	6.37	4.56	88.03	1.04	100.00
7	80.75	28.70	1.91	—	111.36
7*	72.52	25.78	1.71	—	100.00
8	9.06	6.43	93.26	0.49	109.24
8*	9.29	5.89	85.37	0.45	100.00
9	16.83	6.94	85.07	1.14	109.98
9*	15.30	6.31	77.35	1.04	100.00
11-1	14.40	6.98	75.54	0.92	97.84

Примечание. Высокие в ряде случаев значения суммы обусловлены рельефом поверхности зерна; * — составы, приведенные к 100 %.



Электронно-микроскопические изображения поверхности зерна (а, б, в) и микровключений самородного палладия (г). Цифрами обозначены точки, в которых выполнялся микрозондовый анализ. Фото б, в — в режиме упругоотраженных электронов

ральной части которой располагается включение мусковита, сложена субиндивидами кристаллов со штриховкой на гранях. В одном из субиндивидов электрума обнаружена зона, где зерна самородного палладия размером до 1.8 мкм образуют цепочки, приуроченные к системам штриховки, расположенным относительно друг друга под углом 30°. Наиболее крупные зерна представляют собой сростки микрокристаллов или имеют форму близкую к кубооктаэдру (см. рисунок, г).

Штриховка, вероятно, представляет собой выходы плоскостей пластических деформаций — зоны напряженных участков поверхности, наиболее энергетически выгодные для аутигенного минералообразования. Возможны два механизма доставки вещества к этим зонам: эпитаксиальное нарастание новой фазы при привносе вещества извне или диффузия ионов палладия, ранее находившихся в виде примесей в структуре электрума. Последний механизм представляется нам наиболее вероятным. Проявления самородного палладия являются эпигенетическими и возникли при распаде твердого раствора Au-Ag-Pd.

Ранее в фукситовых прожилках в риолитах алькесвожской свиты М. Б. Тарбаевым с соавторами отмечался «самородный палладий, диагностированный рентгеноструктурным методом» [6]. Таким образом, нами впервые были получены данные о составе и форме нахождения самородного палладия в золоте из конгломератов обеизской свиты на хр. Малдынырд.

Авторы признательны д. г.-м. н. Я. Э. Юдовичу, д. г.-м. н. В. И. Ракину и д. г.-м. н. С. К. Кузнецову за консультации, главному геологу ЗАО «Голд Минералс» Л. И. Ефановой за предоставленный фактический материал.

Литература

1. Ефанова Л. И., Повонская Н. В., Швецова И. В. Золотоносность и типоморфные особенности минералов алькесвожской толщи на участке Нестеровский // Геология Европейского севера России. Сб. 4. Сыктывкар. 1999. С. 102—125 (Труды ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; вып. 103).
2. Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Ефанова Л. И., Чупров Г. В. Золото коренных проявлений в Кожимском районе Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический сборник № 31. Сыктывкар, 2001. С. 116—133. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 109).
3. Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Моралев Г. В. и др. Золото-платиноидная минерализация на Приполярном Урале // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всерос. Конф. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 13—14.
4. Кузнецов С. К., Ефанова Л. И., Чупров Г. В. Золото алькесвожского участка на Приполярном Урале // Сыктывкарский минералогический сборник № 33. Сыктывкар, 2003. С. 82—93. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115).
5. Никулова Н. Ю., Ефанова Л. И., Швецова И. В. Литология и золотоносность базальных слоев уралид на хр. Малдынырд (Приполярный Урал). Сыктывкар: Геопринт, 2004. 54 с.
6. Тарбаев М. Б., Кузнецов С. К., Моралев Г. В., Соболева А. А., Лапутина И. П. Минералогия и условия формирования золото-палладиевого проявления Чудное на Приполярном Урале // Геология и минерагения докембрия Северо-Востока Европейской платформы и Севера Урала: Интерформ. материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 1996. С. 102—103.
7. Шумилова Т. Г., Остащенко Б. А. Минералогические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 108 с.

МИНЕРАЛЫ ПАЛЛАДИЯ В ЗОЛОТЕ ИЗ БАЗАЛЬНЫХ ГОРИЗОНТОВ УРАЛИД НА ХРЕБТЕ САУРИ-ПЭ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Н. Ю. Никулова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В подножье г. Саури-Пэ в междуречье Малой Кары и Малой Усы (рис. 1) вскрывается зона межформационного контакта уралид/доуралид. Доуралиды здесь представлены метаморфизованными основными вулканитами бедамельской свиты (R_3 - C bd), разрез уралид начинается терригенными отложениями бадьяшорской свиты (C_3 - O_1 bd). В основании палеозойского разреза фрагментарно отмечаются образования древней метаморфизованной коры выветривания (kv C),

Микронзондовые исследования (сканирующий электронный микроскоп JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link, оператор В. Н. Филиппов) 20 золотин из пород зоны межформационного контакта, показали присутствие минералов палладия. Минералы палладия были обнаружены в золоте из метаморфизованной коры выветривания (kv C) по основным вулканитам и из гравелитов и гравелитистых песчаников нижней толщи бадьяшорской свиты (C_3 - O_1 bd).

Самородное золото из метаморфизованной коры выветривания (kv C) представлено окатанными овальными пластинками размером 0.1—0.35 мм с микробугорчатым рельефом и шагренево-поверхностью, чешуйками с зеркально-гладкой поверхностью сложенными таблитчатыми кристаллами и дендритовидными зёрнами. Химический состав золота: Au 87.8—

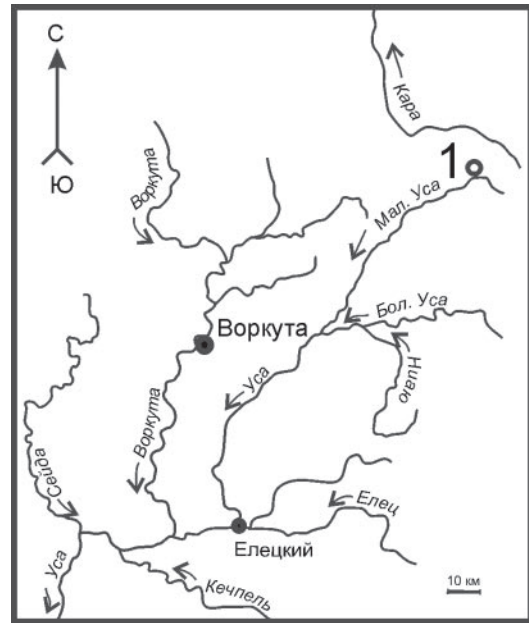


Рис. 1. Схема расположения участка работ (1)

88.29, Ag 8.32—10.34, Cu 1.35—3.42, что соответствует электруму.

В породах бадьяшорской свиты (C_3 - O_1 bd) золото представлено неокатанными и слабоокатанными

Микронзондовые анализы зерен электрума с включениями минералов палладия, мас. %

№ п/п	№ точки замера	Au	Ag	Pd	Cu	Hg	As	Sb	S	Сумма	Минерал
1	120-06-1	91.00	10.66	0.95	1.40	—	—	—	—	104.01	электрум
2	120-06-1*	87.49	10.25	0.91	1.35	—	—	—	—	100.00	электрум
3	120-06-2	84.25	8.87	0.73	2.84	0.45	—	—	—	97.13	золото
4	120-06-3	88.85	8.38	0.85	3.45	0.45	—	—	—	101.98	золото
5	120-06-5	6.36	—	68.05	0.56	5.56	15.93	—	1.82	98.28	атенеит
6	120-06-6	6.71	—	69.82	—	6.07	18.09	—	1.56	102.25	атенеит
7	120-06-6*	6.56	—	68.28	—	5.94	17.69	—	1.53	100.00	атенеит
8	120-14-2	81.48	13.88	—	—	0.35	—	—	—	95.71	электрум
9	120-14-3	86.46	14.49	—	—	—	—	—	—	100.95	электрум
10	120-14-1	1.16	1.17	50.67	2.94	0.36	8.15	10.33	—	74.78	мертиит
11	120-14-1*	1.55	1.56	67.76	3.93	0.48	10.90	13.81	—	99.99	мертиит
12	122-13-7/1	0.91	—	79.59	—	—	2.52	23.73	—	106.74	стибиопалладинит
13	122-13-7/1*	0.85	—	74.56	—	—	2.36	22.23	—	100.00	стибиопалладинит
14	122-13-7/2	1.32	—	76.44	—	—	2.63	19.49	—	99.70	стибиопалладинит
15	122-13-7/3	—	—	78.10	1.06	—	3.12	19.31	—	101.59	стибиопалладинит
16	122-13-7/4	78.94	21.31	—	—	—	—	—	—	100.25	золото
17	122-13-6	—	—	73.28	—	—	2.52	25.58	—	101.38	стибиопалладинит

Примечание. В номере точки замера первые две цифры — номер образца, третья — номер зерна, четвертая — номер точки замера. * — анализы, приведенные к 100 %.

кристаллами размером 0.13—0.3 мм с неровной, шагреневой поверхностью; чешуйчатыми зернами овальной формы с ровными краями, блестящей бугорчатой поверхностью и отпечатками слюдистого минерала; дендритовидными сростками и окатанными зернами изометричной формы. По химическому составу изученное золото также относится к электруму (Ag — 14.35—23.04 мас. %).

В обр. 120-06 из метоморфизованной коры выветривания обнаружен атенеит (Pd_3As), в обр. 120-14 — мертиит ($\text{Pd}_5\text{Sb}_3\text{As}$), а в обр. 122-13-6 и 122-13-7 — стибиопалладинит (Pd_3Sb) (см. таблицу, рис. 2). Минералы палладия встречены в сростках с электрумом (рис. 2, а) или образуют хорошо различимые кристаллы размером до 0.25 мм (рис. 2, б—е).

На рудопроявлении Чудное (хр. Малдынырд) в золоте из фукситовых прожилках в риолитах описаны стибиопалладинит, мертиит и атенеит [1, 4, 5]. По мнению И. Х. Шумилова и Б. А. Остащенко источником Au-Pd оруденения были основные и ультраосновные породы [5]. Золото с включениями мертиита было

обнаружена на хр. Малдынырд в песчаниках основания обеизской ($\text{O}_1 \text{ob}$) свиты [2].

На хр. Саури-Пэ допалеозойские отложения представлены основными вулканитами бедамельской свиты ($\text{PR}_3\text{-C bd}$). В результате литолого-геохимическое изучение разреза зоны межформационного контакта установлено, что состав пород бадьяшорской свиты в значительной степени сформировался за счет переотложения материала коры выветривания по базитовому субстрату [3]. Здесь, также как и на хр. Малдынырд в содержащих золото породах обнаружен фуксит.

Таким образом, характер разреза золотоносной толщи, минеральные ассоциации, состав золота и включений минералов палладия позволяет провести аналогию с золотом чуднинского типа и предположить сходство не только источников вещества, но и условий и процессов минералообразования.

Автор признателен начальнику Тематического отряда ЗАО «Миреко» В. С. Озерову за предоставленный фактический материал и консультации.

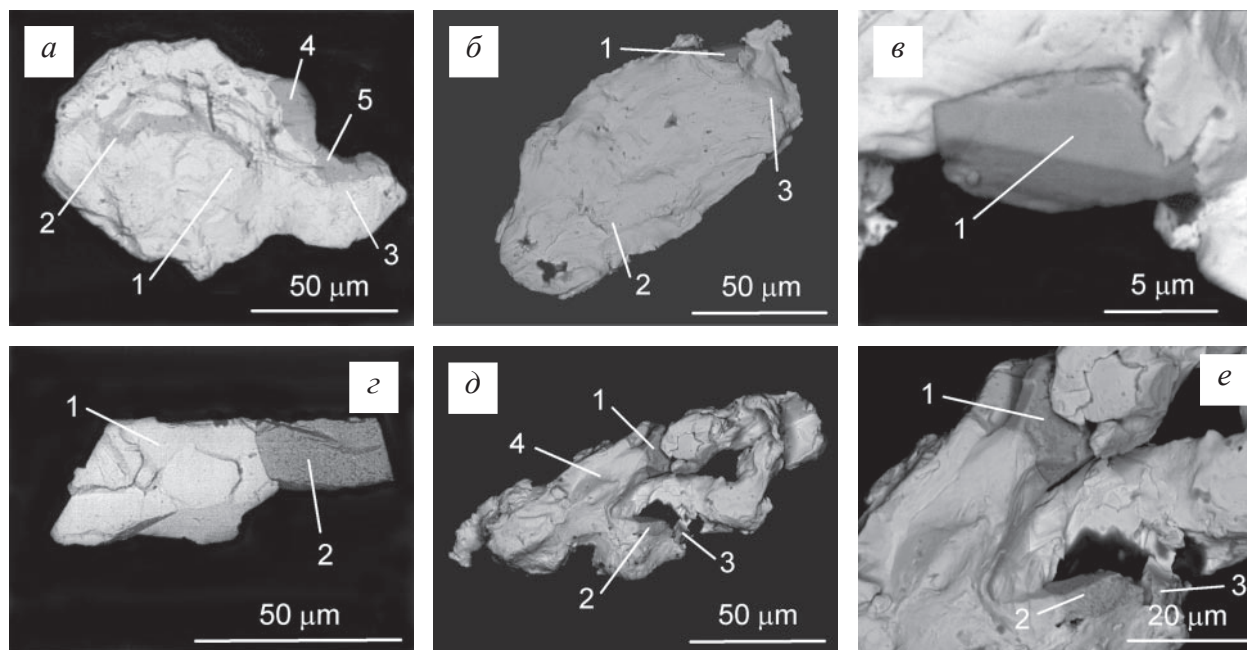


Рис. 2. Морфологические особенности электрума с включениями минералов палладия: а — зерно, сложенное таблитчатыми кристаллами гексогонального облика, в точках замера 4 и 5 атенеит, обр. 120-06-1; б — пластинчатое зерно с бугорчатой поверхностью, обр. 120-14; в — кристалл мертиита (1) в электруме, обр. 120-14; г — зерно, сложенное субиндивидами электрума (1) и стибиопалладинита (2), обр. 122-13-6; д — дендритовидное зерно, сложенное микрокристаллами электрума и стибиопалладинита, обр. 122-13-7; е — микрокристаллы стибиопалладинита, обр. 122-13-7

Литература

- Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Ефанова Л. И., Чупров Г. В. Золото коренных проявлений в Кожимском районе Приполярного Урала // Сыктывкарский минералогический сборник, № 31. Сыктывкар, 2001. С. 116—133. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 109).
- Никулова Н. Ю., Ефанова Л. И., Швецова И. В. Литология и золотоносность базальных слоев уральца на хр. Малдынырд (Приполярный Урал). Сыктывкар. Геопринт. 2004. 54 с.
- Никулова Н. Ю., Сиванова Л. М. Геохимические особенности пород зоны межформационного контакта ура-

лид/доуралид на хребте Саури-Пэ (Полярный Урал) // Вестник Института геологии. № 3(159), 2008. С. 12—15.

4. Тарбаев М. Б., Кузнецов С. К., Моралев Г. В., Соболева А. А., Лапутина И. П. Минералогия и условия формирования золото-палладиевого проявления Чудное на Приполярном Урале // Геология и минерагения докембрия Северо-Востока Европейской платформы и Севера Урала. Информ. Мат-лы Всерос. совещ. 22—24 апреля 1996 г. Сыктывкар: Геопринт, 1996. С. 102—103.

5. Шумилов И. Х., Остащенко Б. А. Минералого-технологические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 104 с.

СТРУКТУРНАЯ ПОЗИЦИЯ, ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАЛОСУЛЬФИДНОГО ПЛАТИНОМЕТАЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ НА ПОЛЯРНОМ УРАЛЕ

А. М. Пыстин¹, Ю. И. Пыстина¹, И. Л. Помапов¹, В. И. Генералов²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *pystin@geo.komisc.ru*

²ЗАО УГРК «Уранцветметгеологоразведка», Москва; *generalvi@mail.ru*

На Урале давно известны эндогенные проявления платиноидов в концентрически-зональных пироксенит-дунитовых массивах (Платиноносного пояса Урала) и хромитоносных ультрабазитах палеозойской офиолитовой ассоциации. В северной части Урала до недавнего времени находки платиноидов связывались только с офиолитами.

В 2002 г. при геологическом доизучении масштаба 1:200 000 на Полярном Урале в бассейне р. Хараматалоу было открыто рудопоявление малосульфидных медных руд, в которых впервые для региона были установлены минералы Au и Ag в ассоциации с минералами Pd, V и Te [1]. Позднее были также выявлены минералы Pt [2].

По современным представлениям рудопоявление, получившее название Озерное, приурочено к кершорскому плутоническому комплексу, представляющему собой существенно габброидную часть войкарского офиолитового комплекса. В результате проведенных нами исследований установлено, что рудомещающий верлит-клинопироксенитовый массив (1.0×4.0 км), названный Дзелятышерским, резко отличается от окружающих его базит-гипербазитовых образований псевдостратификацией пород, выраженной субпластовой ритмичной вещественной дифференциацией, ориентировкой первичных структур (поперечной к уральским) и особенностями химического состава пород и породообразующих минералов. По этим признакам массив интерпретируется нами как фрагмент древнего (докембрийского) основания уралид, тектонически совмещенного с породами палеозойской офиолитовой ассоциации [3].

Породы, слагающие Дзелятышерский массив, представлены (в порядке убывания): оливиновыми клинопироксенитами, клинопироксенитами, верлитами и оливинитами. Судя по имеющимся химическим анализам, породы образуют непрерывную серию составов от безоливиновых клинопироксенитов до оливинитов. Ритмичная субпластовая вещественная дифференциация массива, выражается в перемежаемости перечисленных выше пород. Исключение составляют оливиниты, которые наряду с согласными с элементами «расслоенности» телами встречаются также в виде жил. Толщина отдельных элементов ритмов составляет от нескольких сантиметров до десятков метров. Общая мощность вскрытого на рудопоявлении фрагмента верлит-клинопироксенитового массива 400—600 м. В нижней его части (видимая мощность 150 м) преобладают клинопироксениты, в

средней части разреза (от 150 до 300 м в разных частях рудопоявления) доминируют оливиновые клинопироксениты и верлиты, и наконец, выше — снова клинопироксениты (видимая мощность около 30 м).

Плоскости первичной неоднородности (псевдостратификации) обычно залегают полого. Углы наклона «пластов» чаще всего не превышают 20°. Складки, образованные плоскостями «расслоенности», как правило, слабо выражены, но иногда отмечаются сжатые складки, в том числе запрокинутые. Преобладающее простирание складок северо-западное. Шарниры складок погружаются на юг-юго-восток. Вдоль осевых поверхностей складок часто отмечаются жилы, сложенные либо клинопироксеном, либо оливином. Жильным материалом также выполнены ядерные части некоторых складок. Учитывая высокотемпературный характер жильного материала, выполняющего отслоения вдоль осевых поверхностей ранних складок, можно утверждать, что наблюдаемые складки сформировались в еще не полностью остывшем массиве на постмагматической стадии.

Сравнение средних содержаний пород верлит-клинопироксенитового ряда из различных природных ассоциаций, показывает, что породы Дзелятышорского комплекса (верлиты, оливиновые клинопироксениты и клинопироксениты) отличаются пониженными содержаниями TiO_2 и K_2O от ультрамафитов щелочно-ультраосновных комплексов. Средние содержания оксидов в породах других природных ассоциаций перекрываются. Более информативными являются отношения TiO_2 к Al_2O_3 и MgO к FeO . По абсолютным значениям этих отношений породы Дзелятышорского комплекса отличаются от ультрамафитов габброидного комплекса офиолитов и сопоставимы с породами расслоенных интрузивов и ультрамафитами дунит-пироксенит-габбровой (платиноносной) ассоциации.

При изучении РЗЭ в породах Дзелятышорского комплекса установлено «горизонтальное» и «вогнутое» распределение спектров, не свойственное как для ультрамафитов офиолитовых комплексов, так и ультрамафитов дунит-пироксенит-габбровой ассоциации.

Дополнительная информация о генезисе пород была получена при анализе состава первичных породообразующих минералов. Оливины в породах Дзелятышорского массива имеют в своём составе 12—30 % фаялитового компонента. Столь относительно высокая железистость и большие вариации этого показателя для оливинов в одном массиве свойственны

породам расслоенных интрузивов (9—27 % fa.). По железистости клинопироксениты в породах Дзелятышорского массива (9—21 %) также наиболее близки аналогичным минералам в породах расслоенных интрузивов (6—19 %). В отличие от клинопироксенов в породах зональных комплексов Платиноносного пояса Урала они не обнаруживают сопряженный рост железистости и глиноземистости и демонстрируют тренд вариаций составов, свойственный клинопироксенам зональных комплексов платформенного типа (Кондерский и Скергаардский массивы).

Таким образом, химические особенности пород и породообразующих минералов Дзелятышорского массива подтверждают геолого-структурные данные, свидетельствующие о том, что этот массив не относится к образованиям кэршорского пироксенит-габбродного комплекса войкарской офиолитовой ассоциации. Судя по геохимическим признакам и особенностям состава породообразующих минералов, Дзелятышорский комплекс, скорее всего, является фрагментом расслоенного интрузива.

Благороднометалльная минерализация в Дзелятышорском массиве приурочена к оливиновым пироксенитам, которые в наблюдаемом разрезе занимают средне-верхнее положение.

Минералы благородных металлов представлены самородными образованиями Au, Ag, Pt, интерметаллидами Au, Ag и платиноидов, арсенидами, теллуридами, антимонидами и висмутидами Pt и Pd. Общий список минералов благородных металлов в рудоносных породах проявления Озерное включает:

- самородную платину Pt
- изомертит Pd_5AsSb
- железистую платину Fe_2Pt_5
- мончеит $PtTe_2$ – палладистую медь $PdCu_3$
- меренскит $PdTe_2$
- золото-палладистую медь $AuPd_2Cu_8$
- котульскит $PdTe$ – брэггит $(Pt, Pd)S$
- таркианит $(Pd, Ag)_2Te$
- высокоцит PdS – гессит Ag_2Te
- сперилит $PtAs_2$ – майченерит $Pd(Te, Bi)_2$
- арсенопалладинит $Pd_3As—Pd_8As_3$
- соболевскит $PdBi$ – палладоарсенид Pd_2As
- фрудит $PdBi_2$ – маякит $(Pd, Ni)As$
- мертиит Pd_5Sb_2 – атенеит $(Pd, Hg)_3As$
- стибиопалладинит $Pd_3(Sb, Te)$

Самородные образования и интерметаллиды благородных металлов, а также сульфиды Pt и Pd ассоциируются с первичными силикатами и рудными минералами, образуя в них мелкие включения. Отмечаются сростки минералов благородных металлов с первичными сульфидами. Au — Ag фазы с низким содержанием Au сменяются при низкотемпературном изменении пород фазами с высоким содержанием Au, а также Au-Cu.

Арсениды, теллуриды, антимониды, висмутиды образуют две генетические группы. Одна из них включает продукты замещения и полные псевдоморфозы по самородным платиноидам, интерметаллидам и

сульфидам. Минералы этой группы, как и замещаемые ими минералы благородных металлов, образуют включения в первичных силикатах и рудных минералах. Другая генетическая группа представлена самостоятельными новообразованиями в ассоциации с вторичными силикатами и рудными минералами. В общем балансе благороднометалльного вещества доминирующая роль принадлежит минералам благородных металлов, ассоциирующимся с вторичными силикатами и рудными минералами.

Для платиноидов характерна изменчивость состава в пределах отдельных зерен. Она связана с процессами распада первичных благороднометалльных минералов, процессами замещения одних благороднометалльных минералов другими и, вероятно, одновременной кристаллизацией нескольких минеральных фаз с образованием сростков минералов благородных металлов. Сростки минералов наиболее характерны для относительно низкотемпературных платиноидов (арсенидов, антимонидов, теллуридов и висмутидов).

Предлагается следующая модель формирования и накопления рудных элементов:

– При формировании массива благородные металлы и медь накапливались в магнезиальных породах (богатых оливином клинопироксенитах), которые в доступном для изучения разрезе занимают средне-верхнее положение.

– Гидротермально-метасоматические процессы, связанные с внедрением и остыванием габбровых интрузий привели к формированию и накоплению золото-медной сульфидной минерализации. Эти же процессы привели к трансформации платиноидов в сульфидную форму, но очевидно, не сопровождались существенным перераспределением элементов в пространстве.

– Низкотемпературные изменения пород, выражающиеся в основном в их серпентинизации, привели к перераспределению и накоплению золота и сульфидов меди в отдельных локальных зонах. Эти же процессы способствовали кристаллизации платиноидов в форме арсенидов, антимонидов, висмутидов.

Литература

1. Кузнецов С. К., Котельников В. Г., Онищенко С. А., Филиппов В. Н. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Войкаро-Сынинского массива на Полярном Урале // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. № 5. 2004. С. 2—4.
2. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И., Терешко В. В. и др. Состав и распределение минералов благородных и редких металлов в породах рудопроявления Озерное (Полярный Урал) // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 210—211.
3. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И., Потапов И. Л., Ронкин Ю. А. Медно-благороднометалльная минерализация в докембрийских клинопироксенитах на Полярном Урале // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения северо-запада России. Петрозаводск, 2007. С. 329—331.

ОКРУГЛЫЕ ФОРМЫ КАК ОТРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

В. И. Ракин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; rakin@geo.komisc.ru

Известно, что плоскогранные формы природных кристаллов минералов обусловлены не только термодинамическими причинами — энергетической выгодой при минимизации поверхностной энергии в условиях термодинамического равновесия, но и кинетическими — например, наиболее распространенным в природе дислокационным механизмом роста [1]. В отличие от плоских граней растущего кристалла, для которых определяющим является тангенциальный рост элементарных ступеней, криволинейные поверхности растворяющегося кристалла можно считать результатом процесса растворения по нормальному механизму (отрыв частиц по направлению нормали к поверхности). Наблюдения криволинейных поверхностей на природных алмазах показывают, что формы растворения кристалла должны подчиняться законам симметрии кристаллической решетки, также как и формы роста. Однако процесс растворения не является “симметричным” процессу роста.

Рассмотрим особую динамическую характеристику кристалла — тензор устойчивости химических связей между молекулами (строительными единицами), определяющими структуру кристалла, на произвольно ориентированной поверхности при нормальном растворении.

В первично однородной недосыщенной кристаллорастворяющей среде поток вещества, стекающий с кристалла \mathbf{J} , направленный по нормали к поверхности, можно связать с диффузионным потоком в среде \mathbf{J}_D в непосредственной близости к кристаллу выражением

$$\mathbf{J} = \mathbf{T}\mathbf{J}_D, \quad (1)$$

где \mathbf{T} — полевой тензор устойчивости химических связей как кристаллофизическое свойство кристалла определяющее взаимосвязь между заданным вектором (плотностью потока диффузии \mathbf{J}_D) и индуцированным вектором — плотностью потока растворения \mathbf{J} .

Компоненты векторов и тензора связаны уравнениями $J_i = \sum_j T_{ij} J_{Dj}$.

Обычно принимают, что в диффузионных условиях роста или растворения кристалла градиент концентрации в среде в непосредственной близости к поверхности всегда направлен по нормали к ней. Однако это не является обязательным условием, так как градиент концентрации на поверхности кристалла может обладать тангенциальной компонентой, что подтверждается интерферометрическими наблюдениями концентрационного диффузионного поля вокруг растущего или растворяющегося кристалла [1, 3]. Одновременно с векторным уравнением (1) на

поверхности кристалла справедливо также скалярное уравнение баланса вещества

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_D = P, \quad (2)$$

где $\nabla \cdot \mathbf{J}_D$ — дивергенция плотности потока диффузии.

В правой части (2) скалярное производство вещества не должно зависеть от системы координат и его можно выразить в форме ковариантной производной потока растворения \mathbf{J} по направлению нормали к поверхности кристалла — $P = \nabla_n \cdot \mathbf{J} = \sum \frac{dJ_i}{dx_i}$.

Вдали от кристалла выполняются еще два уравнения: уравнение диффузии Фика

$$\mathbf{J}_D = -D\nabla c, \quad (3)$$

и уравнение баланса вещества

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_D = 0, \quad (4)$$

которые на удалении от кристалла, в бесконечной изначально однородной среде приводят к решению поля диффузии в виде центрально-симметричного нестационарного поля с предельной группой симметрии $\infty\infty m$.

В безразмерных компонентах тензора второго ранга \mathbf{T} скрыто различие в энергии связей между атомами, находящимися на поверхности кристалла, ориентированной тем или иным образом относительно структуры кристалла. Учитывая, что вектор плотности потока растворения \mathbf{J} всегда направлен по нормали к поверхности, форму кристалла можно отождествить с характеристической поверхностью тензора устойчивости:

$$\sum_{i,j} T_{ij} x_i x_j = 1. \quad (5)$$

В ходе растворения форма кристалла меняется и, соответственно, компоненты полевого тензора также испытывают изменения.

Известно, что симметрия любого полевого тензора формально не связана с симметрией кристалла [2]. Однако, на примере алмаза можно утверждать, что тензор устойчивости для алмаза \mathbf{T} должен быть симметричным и полярным. Для кристалла алмаза не все шесть компонентов симметричного и полярного тензора в главной системе координат независимы, а максимально три из них. При этом, ориентация главной системы координат тензора относительно кристаллографической системы координат может быть в общем случае определена тремя углами Эйлера и следовательно, число независимых компонентов тензора в кристаллографической системе координат достигает шести. В случае алмаза при центрально-симметричном поле диффузии для определения ориен-

тации главной системы координат тензора нужны только два угла, которые удобно назвать полярным и азимутальным. Таким образом, в идеализированных диффузионных условиях компоненты тензора устойчивости кристалла алмаза формально могут содержать пять независимых параметров.

В математической форме уравнения (5) можно представить разные виды центральных поверхностей второго порядка: пару параллельных плоскостей, эллиптический цилиндр, эллипсоид, однополосный гиперболоид и гиперболический цилиндр. Для алмаза характерны первые три вида поверхностей с нулевой и положительной кривизной. Остальные поверхности, имеющие отрицательную кривизну, гипотетически могут отражать формы растворения кристаллов других минералов.

Нами было установлено [4], что кристалл алмаза статистически стремится к предельной форме описываемой трехосным эллипсоидом (додекаэдром с гранным швом), а компоненты тензора достигают некоторых предельных значений, общих для всей поверхности алмаза. Аналогичные выпуклые поверхности, так называемые конуса растворения, согласно опубликованным фотографиям музейных образцов демонстрируют кристаллы берилла, топаза из пегматитовых месторождений Волыни, а также формы растворения шеелита, кальцита, скаполита.

Таким образом, устойчивость химических связей между атомами или группировками атомов, формирующими структуру кристалла и выходящими на поверхность можно выразить в виде тензорной характеристики. Плоские грани равновесной или рос-

товой формы тоже относятся к поверхностям второго порядка и также могут быть описаны тензором второго ранга. Компоненты тензора определяются процессом взаимодействия кристалла со средой. В случае термодинамического равновесия можно формально ввести некий тензор, определяющий равновесную плоскогранную форму, который приобретает в главной системе координат наиболее простой вид с одним ненулевым компонентом. В неравновесных условиях при растворении и росте кристалла тензор устойчивости химических связей выраженный в общем виде (1) является динамическим и его компоненты зависят не только от скоростей процесса (величины отклонения от равновесия), но и от поля потока вещества в среде кристаллизации. Чем сложнее окружающее кристалл поле концентрации, тем большее число независимых параметров (максимальное число — 6) определяет компоненты тензора.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Президиума РАН (№ 27, 09-П-5-1028).

Литература

1. Современная кристаллография. Образование кристаллов / Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
2. Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов / Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С., и др. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.
3. Ракин В. И. Голографометрия кристаллообразующих сред. Л.: Наука, 1990. 96 с.
4. Ракин В. И. Форма неплоскогранных алмазов // ДАН, 2004. Т. 394. № 6. С. 808—811.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ЗОЛОТОРУДНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ НИЯХОЙСКОЕ-1, НИЯХОЙСКОЕ-2

Н. В. Сожерина, С. Н. Шанина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Введение. Манитаньрдский рудный район в настоящий момент характеризуется наличием месторождений и ряда рудопроявлений золота в позднеархейско-вендско-раннекембрийских отложениях. В пределах Манитаньрдского золоторудного узла выделено Нияхойское рудное поле, в составе которого находятся рудопроявления Нияхойское-1 и Нияхойское-2 (рис. 1). Для изучения потенциально золотоносных зон были пройдены каналы № 17, 18, 19. В траншеях Т-17, 19 вскрыты метаэффузивы основного состава бедамельской серии, имеющие хлорит-кварц-альбитовый состав. На изученной территории встречаются дайки долеритового состава. Вмещающие породы вблизи контакта обильно насыщены пиритом, который местами выщелочен. Траншея Т-18 пройде-

на по элювиально-пролювиальным отложениям, развитым на склоне горы.

В стенках и дне траншей встречаются многочисленные кварцевые-хлорит-эпидот-кальцитовые жилы. Часто с ними связана рудная минерализация, приуроченная к зонам интенсивного расщелачивания. Рудные минералы представлены пиритом, арсенопиритом, меньше халькопиритом, пирротинном, борнитом, марказитом, сфалеритом. Из гипергенных отмечены ковеллин, лимонит канькит, скородит. Для определения условий минералообразования нами методами термобарогеохимии изучены такие прозрачные минералы как кварц и кальцит.

Методы исследования. Гомогенизация включений проводилась на серийной установке УМТК-3 в

Таблица 1

Результаты термобарогеохимических исследований

Тип включений	Размер газовой фазы, об. %	Интервал t гом. °С	Соленость, %	T эвт, °С	Давление, кг/см ²	Краткое описание включений
1	2	3	4	5	6	7
Кварцевая жила в долинах около канавы № 17						
Кварц 1 генерации	5-30	<u>275-352</u> 5	<u>14-16*</u> 3	-35--38	40-100	Первичные двухфазовые включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 12 мкм и составляет в среднем 5-7 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида магния и натрия.
			<u>12-13*</u> 2	-35--38	-	Вторичные однофазовые жидкие включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 5-7 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида магния.
Кварц 2 генерации	5-30	<u>227-325</u> 6	<u>11**</u> 1	-23	20-90	Первичные двухфазовые включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 5 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида натрия.
			<u>8*.9**</u> 2	-23 -35--38	-	Вторичные однофазовые жидкие включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 5-7 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида магния и натрия.
Кальцит	5-15	<u>152-230</u>	<u>~13*</u> 4	-35--38	5-30	Первичные двухфазовые включения, имеющие часто форму обратного кристалла. Размер включений не превышает 30 мкм и составляет в среднем 10 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида магния.
	-	-	<u>12</u> 1	-35--38	-	Вторичные однофазовые жидкие включения, часто имеющие форму обратного кристалла либо элементы огранки. Размер включений не превышает составляет в среднем 5-7 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида магния.
Канавы № 18						
Жильный кварц	10-30	<u>235-363</u>	-	-	-	Первичные двухфазовые включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 3-5 мкм.
	до 5					Двухфазовые включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений равен в среднем 3-5 мкм. Из-за маленького размера исследования не проводились.
	-	-	-	-	-	Вторичные однофазовые жидкие включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 8 мкм и составляет в среднем 3-5 мкм.
Кальцит	до 5	<u>114-190</u> 4	-	-	-	Первично-вторичные двухфазовые включения, располагающиеся в зонах роста и часто имеющие форму обратного кристалла. Размер включений в среднем равен 3-5 мкм.
	-	-	-	-	-	Вторичные однофазовые жидкие включения, имеющие разнообразную форму, часто с элементами огранки. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 5-7 мкм.

Канавы № 19

Жильный кварц	20-50	$\frac{253-380}{5}$	$\frac{21^{***}}{1}$	-49	Первичные двухфазовые включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 5-7 мкм. Обычно гомогенизация идет по 1-му типу. В одном случае по 2-му типу. Температуры эвтектики соответствуют водно-солевым системам с преобладанием хлорида кальция. Вторичные двухфазовые включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений не превышает 10 мкм и составляет в среднем 5-7 мкм. Температуры эвтектики соответствуют водно-солевым системам с преобладанием хлорида кальция. Вторичные однофазовые жидкие включения, имеющие, как правило, неправильную форму. Размер включений обычно не превышает 10 мкм. Температура эвтектики соответствует водно-солевым системам с преобладанием хлорида кальция.
	5-10	$\frac{115-133}{15}$	$\frac{20-23^{***}}{3}$	-49—55	
			$\frac{21^{***}}{1}$	-49	

Примечание. * — в пересчете на $MgCl_2$ экв., ** — в пересчете на $NaCl$ экв., *** — в пересчете на $CaCl_2$ экв.

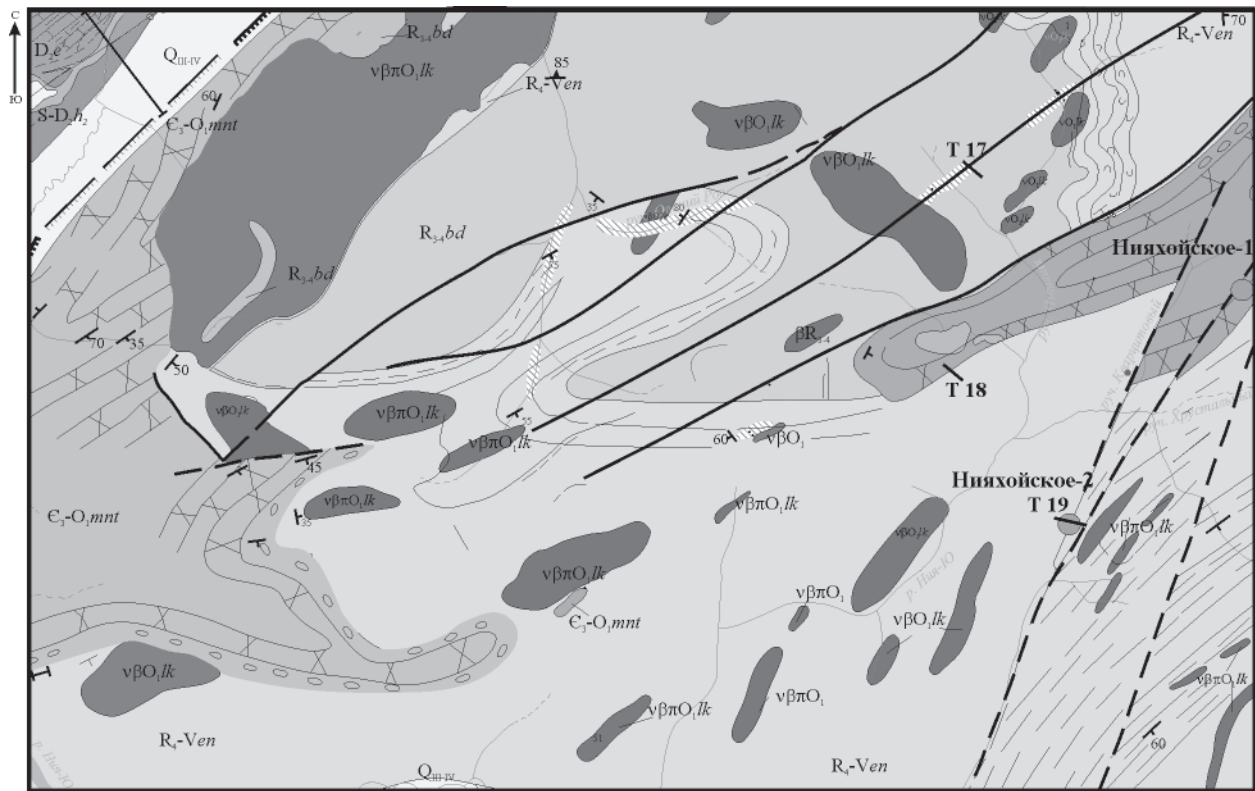


Рис. 1. Геологическая карта Нияхойской площади

Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. Погрешность измерений составила $\pm 2^\circ\text{C}$. Часть включений изучалась методом криометрии в самодельной камере с хромель-копелеевой термопарой. Погрешность установки составила $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Соленость растворов во включениях измерялась по температуре плавления льда. Солевой состав включений определялся по температуре эвтектики водно-солевой системы [1]. Давление минералообразующей среды рассчитано по диаграмме фазового равновесия $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ [2]. Поправка на давление определялась по диаграмме поправок ΔT к температуре гомогенизации на давление [3]. Установлено, что при таком давлении и таких концентрациях поправка незначительная, не более 10°C , поэтому будем условно считать, что $T_{\text{гом}} = T_{\text{обр}}$.

Термобарогеохимические исследования. Для определения условий минералообразования нами изучены газопожидкие включения в таких прозрачных минералах, как кварц и кальцит, входящих в состав кварцевых жил. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Кальцит. Для кальцита наиболее характерны двухфазовые включения с объемом газовой фазы 5—10 об. %, реже встречаются однофазовые включения (рис. 2, а, б). Температура гомогенизации не превышает 230°C , но обычно она изменяется в интервале $150\text{—}200^\circ\text{C}$. Максимальное расчетное давление равно 30 кг/см^2 . При замораживании включений установлено, что температура плавления эвтектики во включениях равна от -35 до -38°C , что скорее всего свидетельствует о том, что раствор во включениях преимущественно состоит из хлоридов

магния. Концентрация солей равна 12—13 % в пересчете на MgCl_2 экв.

Кварц. На территории района встречается кварц трех генераций: мелкозернистый серый кварц, гигантозернистый белый полупрозрачный кварц и кристаллы горного хрусталя. Практически всегда гомогенизация включений проходила по первому типу (в жидкую фазу), в одном случае наблюдалась гомогенизация включения по второму типу (в газ). Наиболее характерными для жильного кварца являются однофазовые водные включения. Они встречаются более чем в 90 % случаев (рис. 2, в). Двухфазовые включения встречаются значительно реже (рис. 2, г, д). Обычно содержание газовой фазы в них не превышает 5 об. %. Редко встречаются включения с газовой фазой ≥ 30 об. %. Температура гомогенизации не превышает 350°C и обычно равна $250\text{—}300^\circ\text{C}$, расчетное давление минералообразующей среды составляет не более 100 кг/см^2 . Стоит отметить, что газопожидкие включения имеют весьма небольшой размер, что значительно усложняет проведение исследований. При замораживании включений установлено, что температура плавления эвтектики во включениях в одном случае равна от -35 до -38°C , в другом случае она близка -49 и -55°C , что скорее всего свидетельствует о том, что раствор во включениях преимущественно состоит из хлоридов магния и кальция. Концентрация солей равна 12—24 % в пересчете на MgCl_2 и CaCl_2 экв.

Горный хрусталь. Включения в кристаллах горного хрусталя характеризуются пониженными температурами и давлением минералообразующей среды. Максимальная температура гомогенизации рав-

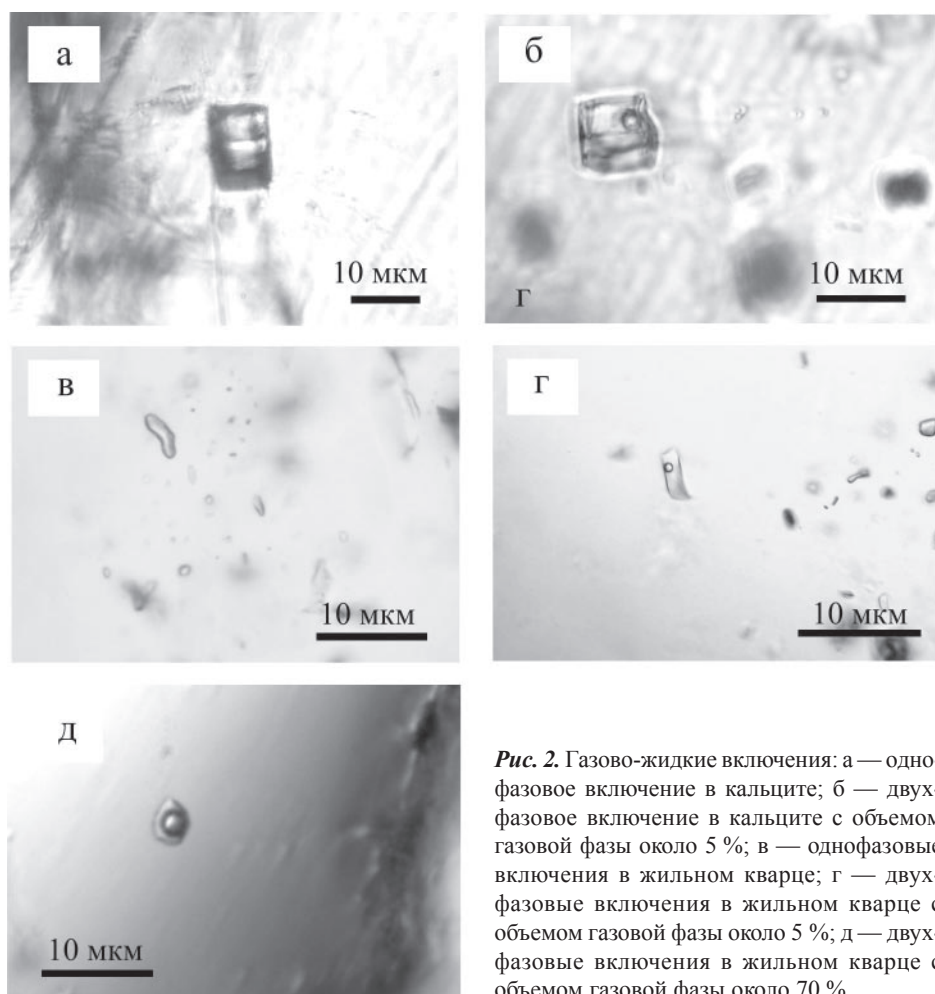


Рис. 2. Газово-жидкие включения: а — однофазовое включение в кальците; б — двухфазовое включение в кальците с объемом газовой фазы около 5 %; в — однофазовые включения в жильном кварце; г — двухфазовые включения в жильном кварце с объемом газовой фазы около 5 %; д — двухфазовые включения в жильном кварце с объемом газовой фазы около 70 %

на 325 °С, расчетное давление — 90 кг/см². Изученные включения характеризуются небольшими размерами, что не характерно для кристаллов горного хрусталя. При замораживании включений установлено, что температура плавления эвтектики во включениях близка –23 °С, что скорее всего свидетельствует о том, что раствор во включениях преимущественно состоит из хлоридов натрия. Концентрация солей равна 8—11 % в пересчете на NaCl экв.

Изучение газового состава методами хроматографии. Нами методом газовой хроматографии был изучен валовый состав газов во флюидных включениях (табл. 2). В результате изучения установлено, что включения в кварце преимущественно водные,

как это уже было отмечено при визуальном наблюдении (рис. 2). Соотношение CO₂/H₂O для жильного кварца равно в среднем 0.006, что абсолютно не характерно для кварца, генетически связанного с золоторудной минерализацией. Например, для кварца рудопроявления Синильга, которое находится на Приполярном Урале и генетически связано с золоторудной минерализацией, это соотношение в среднем равно 1.43. Кроме того, для кварцево-золоторудной минерализации обычно характерно повышенное содержание азота. Например, в золоторудном кварце Синильги это содержание в среднем составляет 6.1 мас. %. В жильном кварце изученных объектов содержание азота в среднем составляет 0.02 мас. %.

Таблица 2

Состав газов во включениях, мкг/г

№ обр.	T, °C	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
СН-133	100—600	0.00	0.20	0.93	0.25	7.57	1169
СН-142	100—600	0.00	0.14	0.85	0.21	7.50	1177
СН-143	100—600	0.00	0.42	0.62	0.28	9.70	2049
СН-149	100—600	0.00	0.30	0.55	0.30	11.17	1762
СН-153	100—600	0.00	0.18	0.42	0.11	9.42	1374
СН-155	100—600	0.00	0.21	0.16	0.22	3.70	798
Среднее, %	0.02	0.00	0.02	0.04	0.02	0.36	99.36

Выводы. Образование жильного кварца происходило в основном при 250—300 °С, при незначительном давлении, которое не превышало 100 кг/см². Среда минералообразования характеризовалась пониженной флюидонасыщенностью. В формировании жил принимали активное участие растворы с повышенным содержанием хлоридов кальция, натрия и магния.

Литература

1. Борисенко А. С. Определение карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газовой-жидких включений ме-

тодом криометрии. // Минералогия эндогенных образований (по включениям в минералах). Новосибирск: Ротопринт, Вып. 2. 1975. С. 98—105.

2. Стырикович М. А., Хайбуллин И. Х. Диаграммы фазовых равновесий системы NaCl-H₂O, Na₂SO₄-H₂O, CaSO₄-H₂O и SiO₂(кварц)-H₂O // Докл. АН СССР. Т. 109. 1956. С. 962—965.

3. Potter R. V. Pressure correction for fluid-inclusion homogenization temperatures, based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O // U.S. Geol. Survey J, 1977. Res., 5. P. 603—607.

ПИРОФИЛЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ РУДНЫХ РАЙОНОВ УРАЛА

Е. И. Сорока

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; soroka@igg.uran.ru

Пирофиллитсодержащие породы распространены практически во всех рудных районах Урала. Пирофиллит — Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂ — основной минерал пирофиллитового сырья, которое может применяться для производства керамических и огнеупорных изделий. Обычно в пирофиллитовое сырье включает также примеси диаспора, каолинита, серицита и кварца. На Южном Урале на колчеданных месторождениях Гайское и Куль-Юрт-Тау известны достаточно крупные его запасы, которые предполагается использовать в производстве керамической плитки [2, 9]. Для производства электротехнической керамики Б. А. Голдин и др. [10] исследовали пирофиллитсодержащие породы Северного Урала. Но до сих пор на Урале добыча пирофиллитового сырья широко не развита. Как отмечали [2], для Урала актуальна возможность его попутной добычи на месторождениях, где пирофиллит присутствует в значительных количествах, в частности, колчеданных, медно-порфировых, золоторудных.

В изучавшихся нами пирофиллитсодержащих породах на Приполярном Урале (хр. Малдынырд, Ау-Рд-проявления Чудное, Нестеровское) совместно с пирофиллитом присутствуют кварц, диаспор, серицит, хлоритоид, а в некоторых разностях и кианит [4]. Содержание в них пирофиллита составляет от 5 до 90 об. %. Обычно пирофиллит встречается в породах в виде мелкочешуйчатых и скрытокристаллических разностей, окрашенных в белый, серый, желтоватый, желтовато-розоватый цвет. Размер частиц до 0.05—0.2 мм. Встречаются прожилки (залеченные трещины) позднего белого пирофиллита (мощность до 0.5 см). В них пирофиллит обычно представлен пластинами (до 0.2 мм), иногда радиально-лучистыми кристаллами и сферолитами.

Серицит в пирофиллитсодержащих породах хр. Малдынырд представлен модификацией 2M₁. Диаспор — разностями от тонкодисперсных до таблитчатых

кристаллов, удлинённых по оси *c*. Таблитчатые кристаллы диаспора часто развиваются по трещинам и в прожилках совместно с пирофиллитом. Кианит развивается совместно с пирофиллитом в виде удлинённых кристаллов с включениями пирофиллита и гематита.

Обычно пирофиллитсодержащие породы хр. Малдынырд имеют розоватый, желтовато-розоватый цвет, но бывают и буро-красные из-за присутствия обильного тонкодисперсного гематита. Содержание железа в таких породах достаточно высокое и достигает 15 мас. % (см. таблицу, ан. 4). Иногда породы, состоящие преимущественно из кварца, серицита и пирофиллита имеют белый и светло-желтый цвет, а содержание железа в них находится на уровне первых мас. % (см. таблицу, ан. 1). Подобные породы были отнесены к метасоматитам кварц-серицитовой формации [7]. Они представлены кварц-серицит-пирофиллитовыми, кварц-пирофиллитовыми и пирофиллит-кварцевыми разностями.

Наиболее глиноземистыми в изучаемом районе являются разности с диаспором, которые содержат до 43 % Al₂O₃. Часть из них — это метаморфизованные изначально глиноземистые отложения, похожие на бокситы [7]. В разломных зонах встречаются высокоглиноземистые разности с кианитом, образованным, очевидно, в условиях стрессового метаморфизма [8].

Метаморфизованные глиноземистые пирофиллитсодержащие породы известны на ранее разрабатывавшихся Кабанских колчеданных месторождениях (Средний Урал). Здесь они встречаются в ассоциации с андалузитом, корундом, диаспором и галлоидсодержащими минералами — топазом, зунитом, апатитом, и распространены среди околорудных осветленных пород. Содержание Al₂O₃ в некоторых разностях достигает 67.43 % [3]. Считается [3], что часть пород, более кварцевая, образовалась метасоматическим путем по вулканогенным породам. А разности с высоким содержанием диаспо-

Химический состав глиноземистых пород рудных районов Урала

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	73.38	44.12	42.20	35.16	50.20	77.42	59.27	41.18	81.73	81.50	42.53	37.70
TiO ₂	0.50	0.68	0.68	3.500	3.00	0.54	1.09	1.83	0.23	0.21	1.08	0.05
Al ₂ O ₃	15.94	40.66	43.36	30.25	21.39	17.25	31.11	45.29	12.26	10.81	47.11	28.33
Fe ₂ O ₃	2.65	5.54	4.9	15.19	10.37				0.26		0.10	2.07
FeO	0.50	0.43	0.29	2.25	7.54	0.56	0.13	0.58	0.57	1.09	0.14	0.12
MnO	0.05	0.04	0.04	0.20	0.38	-	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05	<0.10
MgO	-	0.10	-	0.10	0.84	0.05	0.05	0.05	0.52	1.04	0.10	0.12
CaO	0.28	Не об.	0.14	0.47	0.40	0.13	0.14	0.15	0.05	0.18	0.10	0.35
K ₂ O	3.70	0.46	0.09	7.01	1.19	0.23	2.22	0.45	0.52	2.61	0.31	4.06
Na ₂ O	0.27	0.11	0.07	0.72	1.59	0.10	0.42	0.17	0.18	0.52	0.21	0.19
P ₂ O ₅	-	-	-	0.56	0.12	0.08	0.11	0.15	0.06	0.02	0.04	0.17
сумма	99.25	98.98	99.32	99.57	100.05				100.08	99.88	100.70	92.45
H ₂ O	-	-	-	0.45	-							0.36
CO ₂	-	-	-	-	< 0.10							<0.10
П.п.п.	1.98	6.84	7.55	4.66	2.90	3.44	5.28	8.40	2.51	1.75	8.03	17.37

Примечание. 1—5 — глиноземистые породы хр. Малдынырд, Приполярный Урал: 1 — серицит-пирофиллит-кварцевая порода; 2—3 — пирофиллитовая порода с диапором, кианитом, хлоритоидом, руч. Алькесвож; 4 — кварц-пирофиллит-серицитовая с хлоритоидом порода, кар Грубепендиты; 5 — кварц-хлорит-серицит-хлоритоидная порода, руч. Каньонный); 6—8 — глиноземистые породы Гайского медноколчеданного месторождения, Южный Урал, по данным [9]: 6 — кварц-пирофиллитовая порода, 7 — серицит-пирофиллитовая порода, 8 — диаспор-пирофиллитовая порода; 9—11 — глиноземистые породы серно-колчеданного месторождения Куль-Юрт-Тау, Южный Урал, по данным [6]: 9 — кварц-пирофиллитовые сланцы, линия 2013, 10 — пирофиллитовые кварциты, линия 2014, 11 — диаспор-пирофиллитовая порода, линия 2064; 12 — кварц-алунит-серицит-пирофиллит-каолинитовая порода, Сафьяновское медноколчеданное месторождение, Средний Урал. 1—4 анализы выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН; 5—12 — в Институте минералогии УрО РАН.

ра — при замещении некоторых изначально обогащенных глиноземом пород.

На Сафьяновском медноколчеданном месторождении (Средний Урал) скрытокристаллический пирофиллит обнаружен в глиноземистых осветленных породах приконтактной зоны рудных тел в ассоциации с алунитом, каолинитом, серицитом, диаспором, кварцем, плагиоклазом, хлоритом при помощи рентгенодифрактометрического и термического анализа [5]. На термограмме кривой нагревания осветленных околорудных метасоматитов минимум эндоэффекта проявлен на 770 °С. Содержание глинозема в некоторых глиноземистых околорудных породах Сафьяновского месторождения достигает 28 мас. % (см. таблицу, ан. 12).

На колчеданных месторождениях Гайском и Куль-Юрт-Тау (Южный Урал) пирофиллит встречается в ассоциации с кварцем, серицитом, диаспором, а также иногда, с алунитом, гипсом и ярозитом [9, 6].

На Гайском медноколчеданном месторождении количество пирофиллита в породах составляет от нескольких до 60 % объема. Породы обычно белого или серовато-белого цвета. Суммарное содержание железа в породах низкое, не выше 1 мас. % [9]. Обычно кварц-пирофиллитовые метасоматиты на колчеданных месторождениях Южного Урала рассматриваются как крайние члены ряда кислотного выщелачивания по кислым магматическим породам, образованные в процессе гидротермальной поствулканической деятельности [2]. Кварц-пирофиллитовые разности метасоматитов содержат чешуйки пирофиллита размером 0.01—0.02 мм, расположенных хаотично,

иногда в виде обособлений табличатой формы. В разностях с диаспором диаспор замещается розетковидными агрегатами пирофиллита и крупночешуйчатого серицита. Серицит-пирофиллитовые разности секутся прожилками пирофиллита светло-серого цвета мощностью от первых миллиметров до 5—7 см. Прожилки крайне не выдержаны по мощности и простираю.

На Гайском месторождении встречается пирофиллит, представленный агрегатами серебристо-белого цвета в виде присыпки на плоскостях подвижек по тектоническим трещинам, в виде тонких пленок, в открытых трещинах, мелких пустотах выщелачивания. По мнению [9], он является продуктом перетложения более раннего пирофиллита в условиях пострудного выветривания. Здесь он часто ассоциирует с гипсом и ярозитом.

Нужно отметить, что пирофиллит в пирофиллит-содержащих породах Урала встречается как в массивных твердых, так и в рассланцованных разностях. На месторождениях Гайском и Куль-Юрт-Тау сланцы обычно содержат участки и будины массивных серицитовых и пирофиллитовых кварцитов [9, 6]. В породах тектонических зон хр. Малдынырд встречаются образования, похожие на гальки, которые по нашим предположениям являются тектоническими образованиями, сформированными в зонах тектонического стресса в результате пластического течения породы [7]. Некоторые пирофиллитовые сланцы на Гайском колчеданном месторождении, по мнению [1], также могли образоваться в стрессовых условиях в

результате уменьшения геометрического объема за счет растворения кварца.

Таким образом, в пиррофиллитсодержащих породах рудных районов Урала может содержаться несколько генераций пиррофиллита и ассоциирующих с ним глиноземистых минералов [8]. Ассоциация пиррофиллит-диаспор (бёмит) является наиболее ранней, метаморфогенной, наложенной на изначально глиноземистые отложения. Пиррофиллит скрытокристаллический порообразующий мог образовываться в процессе гидротермального метаморфизма. По вулканитам, скорее всего, развивалась ассоциация кварц-серицит-пиррофиллит-хлорит (хлоритоид), а в тектонических зонах — ассоциация пиррофиллит-диаспор-кианит (хлоритоид). Более поздними являются ассоциации кварц-пиррофиллит-серицит, кварц-серицит-каолинит. К ним относится гидротермальный пиррофиллит жил и прожилков, образующийся на поздней стадии гидротермального процесса, либо в результате его возобновления. Как правило, это низкожелезистые ассоциации. Кроме того, встречается ассоциация пиррофиллит-каолинит (алунит) зон окисления колчеданных месторождений [9]. В зонах высокой активности кислорода и в приповерхностных условиях возможно образование гидротермальных низкотемпературных глиноземистых минеральных ассоциаций с алунитом, каолинитом [5]. Выделение разновременных глиноземистых минеральных ассоциаций в рудных районах Урала может иметь значение для поисков и оценки запасов пиррофиллитового сырья.

Литература

1. Грабежев А. И. Подрудные метасоматиты цинк-медно-колчеданных месторождений Урала (на примере Гайского и Сафьяновского месторождений) // Литосфера, 2004. № 4. С. 76—88.
2. Зайков В. В., Кораблев Г. Г., Удачин В. Н. Пиррофиллитовое сырье палеовулканических областей. Москва: Наука, 1989. 127 с.
3. Логинов В. П. Алюмосилицилаты Кабанского колчеданного месторождения // Тр. Ин-та геол. наук., 1951. Вып. 134. (№ 15). С. 1—126.
4. Малюгин А. А., Сорока Е. И. Пиррофиллитовые породы Приполярного Урала // Геология, минералогия и технология пиррофиллитового сырья. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 69—80.
5. Молошаг В. П., Сорока Е. И., Гуляева Т. Я., Петрищева В. Г., Иванов А. С. Глиноземистые породы Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) // Ежегодник-2005. ИГГ УрО РАН. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 62—65.
6. Синяковская И. В. Петрографические особенности пиррофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау // Геология, минералогия и технология пиррофиллитового сырья. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 80—86.
7. Сорока Е. И. Высокоглиноземистые породы хребта Малдынырд (Приполярный Урал). Сер. Развитие мин.-сыр. базы России. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 82 с.
8. Сорока Е. И. Глиноземистые минеральные ассоциации рудных районов Урала // Ежегодник-2008 ИГГ УрО РАН. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. С. 187—194.
9. Удачин В. Н. Пиррофиллитсодержащие метасоматиты Гайского медно-колчеданного месторождения (геология, минералогия, технология). Препринт. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 59 с.
10. Урал — новая геологическая провинция фарфорового камня / Б. А. Голдин, Б. Н. Дудкин, Е. П. Калинин и др. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 62 с.

О НАХОДКЕ Ag-МИНЕРАЛИЗАЦИИ В КАРБОНАТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ УЧАСТКА ХЕЙЯХА, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ПАЙ-ХОЙ

Е. В. Старикова

СПбГУ, Санкт-Петербург; *starspb@mail.ru*

Карбонатные марганцевые руды входят в состав фаменской марганценосной формации, выделяющейся в глубоководных отложениях Лемвинской СФЗ и имеющей широкое распространение на территории юго-восточного и центрального Пай-Хоя. Основание формации слагает горизонт яшмоидов громашорской свиты (D_3gr), а верхняя часть представлена переслаиванием карбонатно-кремнистых пород силоваяхинской свиты (D_3-C_1sl). В составе формации повсеместно выявляются прослои (от 0.1 до 2 м) марганцевых пород, а также родонит- и родохрозитсодержащие яшмоиды [1—3]. Среди марганцевых пород выделено три минералогических типа: родонит-родохрозитовые, сидерородохрозитовые и кутнагоритовые. Наибольшим распространением пользуются кутнагоритовые руды. Установлено шесть участков с марганцевым оруденением, изученных по естественным обнажениям в бортах крупных рек (Кара, Силова-яха, Сибирчатаяха, Хейяха, Путью) и их притоков [1].

Участок Хейяха располагается в верхнем течении р. Хейяха в 1—1.5 км к северу от устья руч. Хенгурсё. На участке выявлена протяженная (1.3 км) рудная зона, приуроченная к пачке темноцветных карбонатных силицитов верхней части горизонта яшмоидов. Зона включает два пласта кутнагоритовых руд, мощностью от 0.6 до 2 м, разделенных прослоем темноцветных карбонатных силицитов (мощностью 0.4—0.6 м). На западном фланге рудная зона имеет мощность 1.5—2 м, в восточном направлении наблюдается сначала ее увеличение (до 3.4 м в центральной части), а затем снижение до 1 м. Концентрации главного компонента в рудах варьируют от 15.0 до 21.4 мас. % MnO, кальция — от 25.3 до 33.4 мас. % CaO. Установлены повышенные содержания бария, стронция, серы, мышьяка и цветных металлов (ppm): 250—900 Zn, 200—430 Pb, 120—200 Cu, 150—250 Ni, 160—340 Co.

Кутнагоритовые руды имеют типичный микро- и тонкослоистый облик и буро-коричневый до коричневатого-серого цвет. Главные минералы руд кутнагорит и Mn-кальцит, второстепенными являются кварц, клинохлор, стильпномелан, пирит и гипергенные рансьеит и криптомелан, среди аксессуарных фаз установлены галенит, халькопирит, сфалерит, кобальтин, пирофанит, асболан, барит, циркон, апатит, монацит и редкие минералы Pb, Zn, Cu, Bi и Ag.

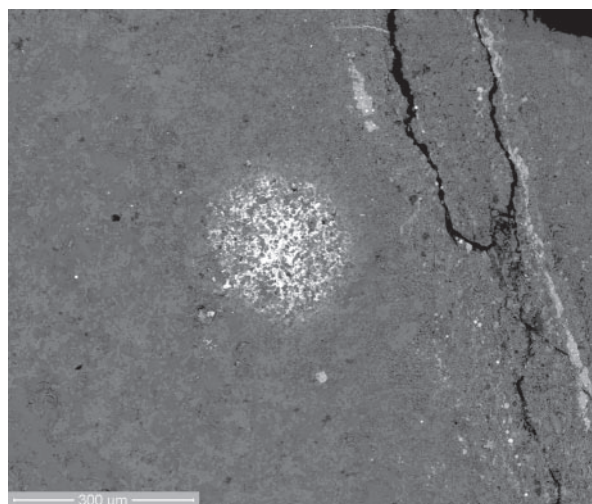
Аксессуарная минерализация, включающая редкие минералы Pb, Zn, Cu, Bi и Ag установлена в образце кутнагоритовых руд западного фланга рудной зоны при электронно-микроскопических исследованиях, проводившихся на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 с энергодисперсион-

ным микроанализатором Link Pentaphet (Изотопный центр ФГУП ВСЕГЕИ; аналитик А. А. Антонов).

Особенностью участка с аксессуарной минерализацией являются вторичные метасоматические изменения кутнагоритовых пород с образованием локальных участков развития Pb-содержащих карбонатов. В одном участке Pb-родохрозит образует скопление изометричной формы, размером около 0.3 мм, в котором выполняет интерстиции между кристаллами породообразующих кварца и кутнагорита (см. рисунок). Аналогичные, но менее крупные выделения Pb-родохрозита установлены в других участках образца. Они тяготеют к микротрещинкам вдоль зон напластования, по которым наблюдаются метасоматические и гипергенные изменения.

Рудная минерализация встречается в виде фаз субмикронного размера. Наиболее крупные скопления характерны для фрамбоидального пирита: размер сферул варьирует от 10 до 50 мкм, а отдельных индивидов — 1—5 мкм. Пирит, галенит, сфалерит и халькопирит наблюдаются повсеместно в основной массе породы, демонстрируя синхронное с породообразующими минералами образование. Среди редких фаз цветных металлов и серебра установлены айкинит, деклуазит, каустолит, бисмоклит, акантит (аргентит) и самородное серебро. Зерна этих минералов встречаются в порах и микротрещинах кутнагоритовой породы, либо в составе метасоматических Pb-карбонатных новообразований.

Диагностика редких минералов Pb, Zn, Cu, Bi и Ag носит предварительный характер. Вследствие суб-



Метасоматическое обособление Pb-родохрозита в кутнагоритовой породе. В правой части кадра — зона микротрещиноватости, согласная с напластованием микрослоистых кутнагоритовых руд, маркирующаяся скоплениями фрамбоидального пирита (окисленного)

микронных размеров фаз погрешность определения содержаний компонентов высока, поэтому при пересчете результатов микрозондового анализа на идеальные формулы в большинстве случаев наблюдается нестехиометричные соотношения главных элементов.

Айкинит $Pb_{1.31}Cu_{1.02}Bi_{0.67}S_{3.19}$ встречен в виде удлиненных зерен, размером до 4 мкм. *Деклуазит* $Pb_{0.82}Zn_{0.67}Fe_{0.51}(V_{0.45}P_{0.16}O_4)(OH)$ и *клаусталит* $Pb_1Se_{0.46}$ установлены в единичных мельчайших (около 2 мкм) зернах изометричной формы, а железистый *бисмоклит* $Bi_{0.90}Fe_{0.10}OCl_{0.92}$ — в более крупном (9 мкм) выделении с квадратным сечением. Находки *акантита* (аргентита) $Ag_{0.95}Pb_{0.05}S_{1.18}$, образующего изометричные 3-4-микронные зерна, связаны исключительно с метасоматическим Pb-карбонатным обогащением (рисунок). *Самородное серебро* установлено в угловатых зернах, размером от 3 до 7 мкм по удлинению. Чешуйки, ассоциирующие с Pb-родохрозитом, демонстрируют незначительную примесь свинца ($Ag_{0.83}Pb_{0.17}$), либо серы и хлора ($AgCl_{0.1}S_{0.1}$). В микротрещинках на удалении от Pb-новообразований самородное серебро не содержит примесей.

Изучение аксессуарной рудной минерализации позволяет сделать следующие выводы.

В кутнагоритовых породах наиболее широко распространены пирит, галенит, сфалерит, халькопирит и в некоторых участках кобальтин. Они образуют кристаллы, размером от нескольких мкм, до десятых долей мм, равномерно распределенные в основной массе кутнагоритовой породы. Пирит встречается как в форме кубических кристаллов, так и в виде фрамбоидальных сферул, причем последние обычно тяготеют к зонам напластования микрослоистых кутнагоритовых руд. Особенности морфологии и распределения данных минералов указывают на их синге-

нетичное с вмещающими марганцевыми породами образование. Ассоциация рудных элементов и данные о геологическом строении марганцевых рудопроявлений [1, 2] позволяют предположить гидротермально-осадочный механизм их накопления.

Минералы Bi и Ag установлены пока в единственном образце кутнагоритовых руд участка Хейяха. Данные элементы ассоциируют с цветными металлами (Pb, Cu, Zn), образуя редкие минералы (айкинит, бисмоклит, акантит (аргентит), самородное серебро). Зерна этих минералов имеют субмикронные размеры и приурочены к порам и микротрещинам, тяготеющим к зонам трещиноватости и метасоматических изменений кутнагоритовых пород. Распределение этих фаз свидетельствует, что их образование происходило вследствие привноса Bi и Ag (а также возможно и некоторых количеств Pb), и перераспределения первичных концентраций Pb, Cu и Zn в ходе постседиментационных гидротермальных (гидротермально-метасоматических) процессов.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект 08-05-00415).

Литература

1. Старикова Е. В. Марганцевое оруденение в лемвинских фациях Пай-Хоя // Металлогения древних и современных океанов — 2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 86—90.
2. Старикова Е. В., Завилейский Д. И. Геологическая позиция и вещественный состав фаменских марганцевых руд лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловской группы) // Литология и полезные ископаемые, 2010. № 3. С. 1—18.
3. Юшкин Н. П., Кунц А. Ф., Тимонин Н. И. Минералогия Пай-Хоя. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 291 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ МИКРО- И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОАЛМАЗОВ КАРСКОГО МЕТЕОРИТНОГО КРАТЕРА И ЕГО ВЫБРОСОВ

Л. И. Каменцев¹, Е. С. Бозум²

¹ ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург; levkamentcev@mail.ru

² СПбГТУ, Санкт-Петербург; lenchik555_05@mail.ru

Наряду с некоторыми другими импактными структурами в Карском метеоритном кратере обнаружена большая концентрация ударнометаморфизованных алмазов космогенного генезиса. [10] Выявление и спецификация в последние годы месторождений технических импактных алмазов [4] на Крайнем Севере России ставит задачу их выяснения возможности их использования (в частности, нанофракций) в технических целях, что может экономически оправдать разработку соответствующих месторождений. В настоящее время известно две группы месторождений, связанных, по мнению большинства исследователей, с единовременным ударно-метаморфическим воздействием. Это, в том числе, Карский метеоритный кратер на Северном Урале расположенный на берегу Карского моря у устья реки Кары.

Следует подчеркнуть, что находящиеся в данном кратере [3] и, скорее всего, в материалах его выбросов [9] алмазы, скорее всего, обладают рядом уникальных свойств, резко и выгодно выделяющих их перед другими типами естественных технических алмазов. Так, проведенное оценочное исследование технических свойств, сходных с ними шокметаморфогенных алмазов из россыпей, образованных при размыве пород Попигайской структуры показало наличие у них лучших характеристик по производительности пасты при доводке и хотонгировании деталей из закаленных сталей [5]. Эти алмазы устойчивы к химическому, термическому и радиационному воздействию. Отсутствие парамагнитного азота, редко наблюдаемое у кимберлитовых алмазов, в сочетании со специфическими кристаллографическими свойствами позволяет прогнозировать использование импактных алмазов в электронной технике.

Установлено, что ударно-метаморфические алмазы, образовавшиеся в результате твердофазного перехода, не содержат атомарного азота [1]. В тоже время в находящихся в железных и каменных метеоритах алмазах азот содержится [11], что может являться диагностическим различием при сравнении алмазов, находившихся первоначально в матрице метеоритов и импактных алмазов, образовавшихся при возникновении крупных взрывных космогенных структур. Азот оказывает существенное влияние на физические свойства большинства разновидностей алмазов. Исключением являются алмазы с кристаллами октаэдрического габидуса, среди которых отмечаются безазотные или малоазотные. Следует подчеркнуть, что Карская, Попигайская и возможно

другие однотипные структуры являются почти неисчерпаемыми [в ближайшей перспективе] источником безазотных алмазов [10]. По Симонову [12] ресурсы шокметаморфических алмазов Попигайской структуры превышают таковые всех выявленных в мире алмазоносных провинций. С середины 70-х годов в Попигайской структуре велись детальные опробывательские работы на двух месторождениях коренных алмазов (Ударное и Скальное) и Дагайской россыпи [1, 12]. Конкретное определение общего объема запасов затрудняется исключительно переменным содержанием алмазов в породах структуры большим объемом алмазосодержащих импактных пород.

В этой связи следует подчеркнуть уникальный характер Сибири как пока единственного крупного географического региона с имеющимися уникальными по объему содержащихся запасов россыпными и коренными месторождениями импактных технических алмазов. Сравнительный анализ экономических условий добычи соответствующих типов алмазов показывает существенно большую (при тестируемых равных геологических условиях) рентабельность их добычи в Карской структуре. При этом следует отметить, что ряд исследователей до сих пор придерживаются альтернативной теории происхождения Попигайской и Карской структур. Согласно этой точке зрения, Попигайская котловина представляет собой криптоэксплозивную структуру [13]. Согласно близким взглядам А. А. Маракушева [11] Попигайская алмазоносная структура представляет собой многостадийный объект вулcano-тектонического происхождения.

В металлогеническом районировании, выделяемый, в частности, Додиним [7] Попигайский алмазоносный район включает Попигайский алмазоносный кратер с импактными алмазами, а также подстилающие породы фундамента и осадочного платформенного чехла. Нам представляется, что ввиду предельного количества ресурсов и особого, совершенно неординарного их генезиса этих месторождений ранг металлогенического районирования этого района может быть повышен, т. е. возможно выделение Попигайской и Карской металлогенических ударно-метаморфических алмазоносных провинций.

Следует отметить разницу в представлениях некоторых исследователей относительно происхождения импактных алмазов. Если Гроханов [6], придерживается взглядов о местном происхождении импак-

тных алмазов, найденных в бассейне Попигая, то Вишневецкий [2, 3] и Каменцев [8, 9] придерживаются модели дальних закратерных выбросов. Применительно к обозреваемой нами Карской астроблеме это может означать, как уже отмечено [8] будущее обнаружении импактных алмазов в бассейнах, впадающих в Карское море вблизи данной астроблемы.

По нашему мнению, нахождение на территории России столь масштабных запасов технических алмазов с уникальными свойствами ставит задачу использования практически неограниченных ресурсов этого сырья (особенно микро- и наноразмерных компонентов) в массовом производстве высокотехнологичных продуктов, что обеспечило бы более достаточно рентабельную добычу этих полезных компонентов. Кроме непосредственного использования, в этом случае, встает сложнейшая задача выделения алмазов соответствующей размерности; не исключено что подобные технологии, после их успешного внедрения в рассматриваемой области могут найти применение в других важнейших областях, например при выделении биогенных частиц в медицине. До сих пор, по-видимому, не предпринималось попыток выделения наноалмазов из импактных пород.

При этом важнейший аспект это последовательное целевое использование данных алмазов при изготовлении высокотехнологичной продукции с целью получения значительной прибавочной стоимости, т.к. постоянно снижающиеся рыночные цены на естественные технические алмазы не дают возможность организации рентабельной добычи в случае реализации алмазов как сырья.

Литература

1. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы / В. Л. Масайтис, М. С. Машак, А. Н. Райхлин СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
2. Вишневецкий С. А. Астроблемы. Новосибирск: ООО "Ноонпарель", 2007. 228 с.
3. Вишневецкий С. А. и др. Импактные алмазы: их особенности, происхождение и значение. Новосибирск: изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 53 с.
4. Глубокое бурение в Пучеж-Катунской импактной структуре / Науч. ред. В. Л. Масайтис, Л. А. Певзнер. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1999. 392 с.
5. Гончаров М. М. Чернокнижников В. В. Импактные алмазы таймырского автономного округа и их промышленное использование // Очерки по истории минеральных богатств Таймыра. Новосибирск: изд-во НГУ, филиал "Гео" изд-ва СО РАН, 2001 С. 257—259
6. Гроханов С. А. и др. Россыпи алмазов Якутии / Гл. ред. Додин Д. А. Новосибирск: Гео, 2007. 457 с.
7. Додин Д. А. Металлогения Таймыро-Норильского региона [север Центральной Сибири]. СПб: Наука, 2002. 822 с.
8. Каменцев Л. И. Выбросы и катастрофные горизонты крупнейших астроблем и возможные находки импактных алмазов из сложного двойного ареала выбросов двойной Карской структуры // Геология и минеральные ресурсы европейского Северо-Востока России: Материалы XV Геол. съезда Респ. Коми. Т. III. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 199—201.
9. Каменцев Л. И. Импактные алмазы в материале выбросов сохранившихся и денудированных астроблем — палеогеографические и стратиграфические следствия // Система: коренной источник — россыпь: Сб. статей Всерос. конф. Якутск. (в печати).
10. Масайтис В. Л. Непроторенными путями // Очерки по истории открытий минеральных богатств Таймыра. Новосибирск, 2001. С. 159—171
11. Маракушев А. А. Стадии формирования и природа Попигайской кольцевой структуры // Докл. РАН, 2001. Т. 377, № 3. С. 366—369
10. Микляев А. С. Импактные алмазы Карской астроблемы // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: мат. всерос. сов. Сыктывкар, 2001. С. 156—158.
11. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984, С. 264.
12. Симонов О. Н. и др. Минерально-сырьевая база таймырского национального округа / Недр Таймыра. Норильск, 1995. С. 5—35
13. Поляков М. М., Трухалев А. И. Попигайская вулканотектоническая структура // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974. Т. 4. С. 85—94.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ МАЛОЙ РАЗМЕРНОСТИ В АЛМАЗНОЙ ФАЗЕ БРАЗИЛЬСКИХ КАРБОНАДО

В. А. Петровский¹, В. И. Силаев¹, А. Е. Сухарев¹, М. Мартинс², В. Н. Филиппов¹, Р. Вурт³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия; *petrovsky@geo.komisc.ru*

²Федеральный Университет штата Минас Жерайс, Бело Оризонте, Бразилия

³Геоисследовательский центр, Потсдам, Германия

В бразильских карбонадо выявлены три типа фазовых примесей: 1) минералы в интерстициях и порах агрегата алмазных индивидов; 2) минералы-узники внутри алмазных индивидов; 3) флюидные включения в алмазе [1—6]. Для изучения внутрикристаллитных включений были применены аналитическая растровая электронная микроскопия (JSM-6400, оснащенный спектрометром фирмы «Link» с дисперсией по энергиям) и технология высококоразрешающей ПЭМ, включающая предварительное получение пленочных препаратов методом ионного утонения FEI FIB200 [7]. Опыт последних лет доказал высокую эффективность таких исследований в приложении именно к алмазам [8]. Объектами исследований послужили типичные образцы карбонадо, отобранные из современных алмазных россыпей на трех важнейших алмазоносных площадях Бразилии. Комплексная характеристика этих образцов приведена в [9—11].

В изученных нами микроиндивидах алмазной фазы выявлены многочисленные флюидные (рис. 1) и минеральные включения, размер которых варьируется от первых десятков нанометров до 1—2 мкм. Так называемые облакоподобные скопления и черные кла-

стеры, описанные в монокристалльных кимберлитовых алмазах [12], в микрополикристаллических алмазах нами не обнаружены. Среди твердых включений установлены около 40 минеральных видов, представленных всеми кристаллохимическими типами (см. табл.). Согласно расчетам, распределение упомянутых типов среди индивидов внутриалмазных включений имеет следующий вид (% встречаемости): простые вещества — 16.3; галиды — 2.3; халькогенные соединения — 11.6; оксиды — 20.9; силикаты и алюмосиликаты — 25.6; кислородные соли — 23.3. Полученные пропорции довольно близко совпадают с таковыми, рассчитанными нами ранее для интерстициальных минеральных примесей в карбонадо [3].

Внутриалмазные включения встречаются в виде обособленных индивидов и колеблющихся по минеральному составу сростков (рис. 2). Индивиды во всех случаях характеризуются четкими межфазовыми границами, часто проявляют идиоморфизм и некогерентность в отношении микроблочной структуры алмаза-хозяина. Особое значение для диагностики таких включений как сингенетичных имеет их огранка в форме отрицательных кристаллов алмаза. В некоторых алмазных индивидах устанавливается высокая плотность дислокаций. Здесь же выявлены сильно агрегированные азотные дефекты, зарегистрированные в виде системы характерных пластинчатых форм нанометровой размерности [10].

Особый интерес представляют собой находки внутри алмазной фазы карбонадо магнезиальных хромшпинелидов и магнезиально-железистых гранатов. Хромшпинелиды представлены магнесубферриалюмохромитами и магнезиальными алюмохромитами с эмпирической формулой $(\text{Mg}_{0.67-0.92}\text{Fe}_{0.08-0.33})(\text{Cr}_{0.95-1.64}\text{Al}_{0.26-0.86}\text{Fe}_{0.10-0.19})_2\text{O}_4$. По минеральному составу они изменяются от магнетитохромитемагнохромита до шпинелехромитемагнохромита. Гранаты — низкохромистые, умеренно-кальциевые, по минеральному составу — промежуточные альмандин-пироповые с эмпирической формулой $(\text{Mg}_{1.28-1.31}\text{Fe}_{1.09-1.22}\text{Ca}_{0.42-0.54}\text{Mn}_{0.05-0.3})_3(\text{Al}_{1.85-2}\text{Fe}_{0-0.15})_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$. В целом они близки к кимберлитовым красно-оранжевым Fe-Mg гранатам из шлиховых ореолов Якутской алмазоносной провинции. Как известно [13], в Якутии такие гранаты приписывают дезинтегрированным в кимберлитовых трубках коровым ксенолитам. Однако обнаружение нами подобных минералов внутри алмазной фазы свидетельствует в пользу их мантийного происхождения. На последнее указывает также присутствие в исследованных нами включениях трехвалентного железа и соответ-

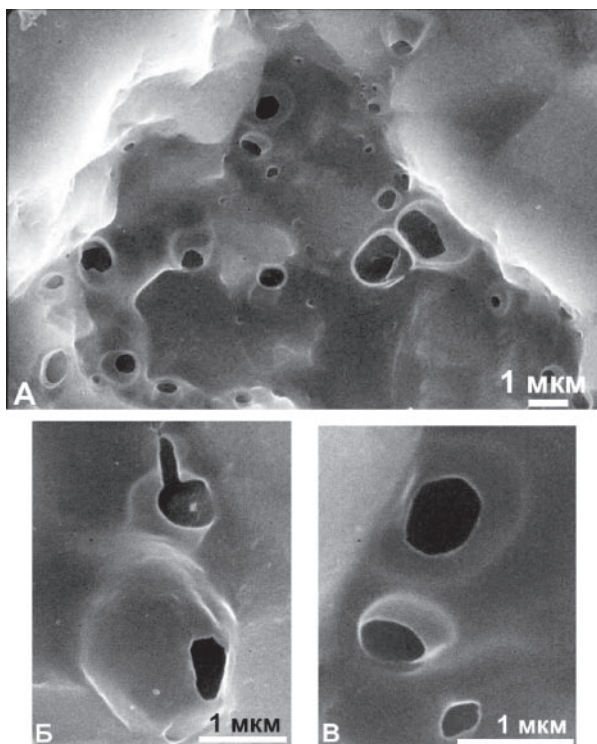


Рис. 1. Вскрывшиеся флюидные включения, захваченные при кристаллизации алмазной фазы карбонадо. РЭМ-изображение в режиме вторичных электронов

Минералы-примеси, выявленные внутри индивидов алмазной фазы карбонадо

Образцы	Минералы	Максимальные размеры индивидов, нм
Штат Минас-Жерайс (район Макаубас)		
MGC0	Рутил; циркон	100–800
MGC5/1	Рутил; барит	~ 1000
MGC5/2	Барит	~ 400
MGC5/3	Гранат; Ni, Cu-содержащий пирротин; гетерогенные частицы без четких фазовых границ, в составе которых присутствуют Al, Si, P, K, Fe, Pb, Ca, Cu, Ba, Ce или Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn	~ 1000
MGC6/1	Циркон в алюмосиликатной оболочке; барит; ксенотим	~ 500
MGC6/4	Витерит	1000–2000
MGC6/6	Ксенотим + циркон	~ 750
MGC6/7	Гранат; циркон; флогопитоподобная слюда; самородное α -железо; гетерогенные частицы без четких фазовых границ, в составе которых присутствуют Si, Al, Fe, Mg, Ca	500÷800
MGC7/6	Висмут; самородное α -железо в алюмосиликатной оболочке	~ 100
MGC7/7	Рутил Fe-содержащий	250–300
MGC8/2	Ксенотим	~ 800
MGC8/7	Алюминиевые сульфат-фосфаты Ba-Sr-Pb-REE и фосфат-сульфаты Sr-Pb; гетерогенные частицы без четких фазовых границ, в составе которых присутствуют Al, P, S, Sr, Ca, Fe, Ba, Pb, Ce	~ 1000
MGC11	Апатит; барит; кварц; кальцит; карбонаты Ca-Ba; мусковит; флогопит; Fe-слюда; каолинит; силикаты K-Ca-Fe-Ba-Ce, Ca-Ba-Fe-Al, Ba-Ca-K-Fe-Mg-Al-S, Al-K-Mg; идиоморфный циркон + самородный Pb; фазы ZnO, PbO, (Pb, Zn)O; KCl с примесями Ca, Ba, Ce, Fe	70–220
MGC12 (CMR02)	Флоренсит + барит + галенит	< 500
MGC13 (CMR03)	Слоистые силикаты	1
MGC13 (CMR03)	Сростки: слоистые алюмосиликаты + кварц, слоистые алюмосиликаты + титанит + кварц	< 500
CMR04, приповерхностная часть образца	KCl + самородная сера	< 100
CMR04, центральная мелкопористая часть образца	Фаза Al ₂ O ₃ ; силикат K-Ca-Fe-Ti-Al-Cl; KCl	< 500
Штат Байя (район Шапада-Диамантина)		
ChDC3	Самородные α -железо, платина, платина Fe-содержащая (обособленные частицы и срастания с баритом); хром-шпинелиды; пентландит; вюрцит состава (Zn _{0,73–0,75} Cd _{0,25–0,27})S; сульфоантимонит свинца; циркон; барит Sr-содержащий	70–1000
Штат Мату Гроссу (район Жуиня)		
MtGrC4	Циркон; самородное α -Fe (Cr)	~ 300
MtGrC5	Церианит; рутил	~ 300

ственно андрадитового минерала, что очень характерно именно для мантийных гранатов [14].

Вся совокупность минералогических данных, включая и информацию о структурных дефектах алмазной фазы, образование которых мы объясняем длительным высокотемпературным отжигом, свидетельствует в пользу представлений о мантийном происхождении карбонадо. В этой связи обращают на себя внимание, во-первых, явная нетождественность состава внутриалмазных минеральных включений в

карбонадо, отобранных с разных алмазоносных площадей, и, во-вторых, значительная роль во включениях летучих компонентов. Такие минералогические особенности, вероятно, можно расценивать как указание на метасоматическую преобразованность и минералого-геохимическую неоднородность мантийной среды алмазообразования.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН № 27 (09-P-5-1028) и ОНЗ РАН (09-C-5-1022).

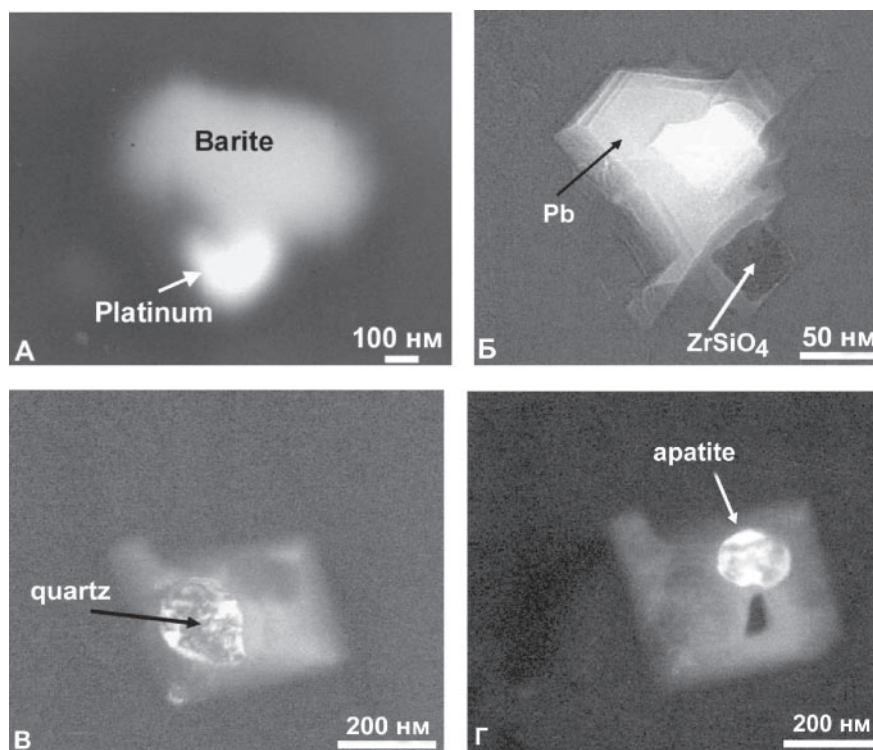


Рис. 2. Внутрикристалльные минеральные включения в алмазной фазе карбонадо. ПЭМ-изображение ультратонкого среза-пленки, полученного ФИБ-методом

Литература

- Петровский В. А., Карфункель И., Филиппов В. Н. и др. Альтернативные модели карбонадообразования // Материалы III Междунар. минерал. семинара «Новые идеи и концепции в минералогии». Сыктывкар, 2002. С. 172—174.
- Петровский В. А., Силаев В. И., Сухарев А. Е., Шанина С. Н., Мартинс М. Газово-флюидные включения в карбонадо // Труды XII Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 2005. С. 32—56.
- Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. Е., Мартинс М. Новый вклад в минералогию карбонадо: резюме итогов исследований // Геология алмаза — настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России). Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 2005. С. 695—704.
- Петровский В. А., Силаев В. И., Сухарев А. Е., Шанина С. Н., Мартинс М., Карфункель И. Флюидные фазы в карбонадо и их генетическая информативность // Геохимия, 2008. № 7. С. 748—765.
- Petrovsky V. A., Silaev V. I., Sukharev A. E., Martins M., Karfunkel M., Wirth R. Micro-nanoscale inclusions in carbonados and their genetic significance // The theory, history, philosophy and practice of mineralogy: Proceedings of IV International mineralogical seminar. Syktyvkar: Geoprint, 2006. P. 269—271.
- Петровский В. А., Силаев В. И., Мартинс М., Карфункель И., Сухарев А. Е. Нанометровые минеральные включения в алмазной фазе карбонадо // Доклады академии наук, 2008. Т. 421, № 5. С. 658—661.
- Wirth R. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy // Eur. J. Mineral., 2004. V. 16. P. 863—876.
- Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Sobolev N. V. Nanometer-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // Eur. J. Mineral., 2008. V. 20. P. 317—331.
- Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П., Карфункель И., Глухов Ю. В., Сухарев А. Е., Филиппов В. Н. Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас Жерайс (Бразилия) // Сыктывкарский минералогический сборник №33. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Сыктывкар, 2003. №33. С. 41—69.
- Сухарев А. Е., Петровский В. А. Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.
- Petrovsky V. A., Shiryaev A. A., Lyutoev V. P., Sukharev A. E., Martins M. Morphology and defects of diamond grains in carbonado: clues to carbonado genesis // European Journal of Mineralogy, 2010. Vol. 22. P. 35—47.
- Логвинова А. М., Вирт Р. Наноразмерные минеральные и флюидные включения в алмазах // Минералогическая интервенция в микро- и наномир // Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 303—305.
- Николенко Е. И., Афанасьев В. П., Похиленко Н. П. Гранаты коровых парагенезисов в аллювиальных отложениях восточной части Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2008. Т. 49. № 9. С. 871—885.
- Силаев В. И., Трейбус Е. Б. Историческая коллекция мантийных минералов Л. А. Попугаевой как актуальный объект научного исследования // Минеральное разнообразие, исследование и сохранение. Доклады V Международного симпозиума. София: Фонд «Земля и люди», 2010. С. 149—157.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ В ТЕХНОГЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ (НА ПРИМЕРЕ ОТВАЛОВ ИСОВСКОГО ПРИИСКА)

А. Ф. Хазов

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; akhazov@geo.komisc.ru

В настоящее время одним из важных направлений минералого-геохимических исследований является изучение отходов горного производства — многолетних отвалов, хвостохранилищ, техногенных россыпей и озер [1—7]. Актуальность этого определяется, по крайней мере, тремя причинами: 1) непрерывно накапливающиеся горные отходы являются естественным источником химических токсикантов, однако о масштабе и механизмах их кругооборота и, особенно, о формах их минеральной консервации известно очень фрагментарно; 2) техногенные среды, в которых протекают разнообразные минералого-геохимические превращения, являются природной лабораторией для непосредственного изучения многих процессов экзогенного и гипергенного минерало-, поро- и рудообразования, известных нам лишь по ископаемым результатам; 3) преобразование и перегруппировка вещества техногенных отходов нередко приводит к образованию так называемых геотехногенных месторождений, роль которых в обеспече-

нии минеральными ресурсами будущих поколений может оказаться весьма значительной. Следует подчеркнуть, что главным недостатком современного состояния исследований такого рода геоматериалов является их преимущественно геохимическое направление, тогда как основной эффект следует ожидать от минералогических исследований с применением современных высоких технологий.

Объектом наших исследований послужили пробы из многолетних отвалов Исовского золото-платинового прииска на Среднем Урале (рис. 1), представленные для исследований В. А. Наумовым. В качестве основных методов были использованы термография на автоматическом дериватографе DTG-60A/60AH фирмы Shimadzu (Г. Н. Модянова); рентгеноструктурный анализ на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (Ю. С. Симакова); ИК-спектроскопия поглощения на фурье-спектрометре ФТ-02 «Интралюм» фирмы «Люмекс» (М. Ф. Самотолкова); ЯГР-спектроскопия на спектрометре



Рис. 1. Схема расположения отработанных в 1960—90 гг. кайнозойских золотоплатиновых россыпей на р. Ис (отмечены светлой полосой), оконтуривающих выходы Качканарского массива платиноносных габбро-ультрабазитов (темное). Фото представлено В. А. Наумовым.

MS-1104Em (А. Ю. Лысюк); растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микрозондовым определением состава минералов на СЭМ JSM-6400 фирмы Jeol (В. Н. Филиппов).

Исследования наших предшественников показали, что сыпучие и рыхлые отходы Исовских россыпей за время своего существования подверглись существенной перегруппировке и вторичной литификации со значительным модифицированием первичных минералов [8, 9]. Согласно нашим данным участки вторичной литификации представляют собой очень своеобразные конглобрекции, в которых частицы модифицированных и новообразованных минералов, цементируются скрытокристаллическими оксигидроксидами железа (рис. 2). В составе таких геотехногенных брекчий нами выявлено множество фактически новообразованных самородно-металлических фаз, разнообразных халькогенных и оксидных соединений [10—12], краткая информация о которых приводится ниже.

Самородно-металлические фазы, система Fe-Cr-Ni. Представлены хорошо окристаллизованными, но нестехиометричными растворами никеля и хрома в железе. Поле их состава располагается в промежутке между точками состава хромферита и тенита (рис. 3, а). Параметр элементарной ячейки фаз варь-

ируется в интервале 0.3542—0.3593 нм, что ближе всего соответствует тениту.

Самородно-металлические фазы, система Ir-Os-(Pt+Fe). Хорошо окристаллизованные нестехиометричные иридий-осмиевые смеси с примесью до 15—17 ат. % платины и железа (рис. 3, б). В целом по своему составу они существенно отклоняются от известных в этой системе минералов, включая и платинистые иридий-осмиевые твердые растворы. Рассматриваемое множество техногенных металлических фаз четко распадается на две группы: осмирид-иридиевую платиносодержащую и иридосмин-осмиевую без Pt+Fe примеси. Похоже, что между этими группами имеется разрыв смешимости, приходящийся на интервал 40—60 ат. % осмия. Согласно высокоточным рентгendifракционным данным, выявленные группы металлических твердых растворов достаточно контрастно различаются и по параметру элементарной ячейки, составившему в среднем для группы осмирид-иридиевых фаз 0.3839 нм, а для группы иридосмин-осмиевых 0.3792 нм. Очевидно, что первое из приведенных значений приближается к эталонным данным для иридия и осмирида, а второе — для иридосмина.

Самородно-металлические фазы, система (Pt+Pd)-Fe-(Ir+Os). Кристаллические широко варьиру-

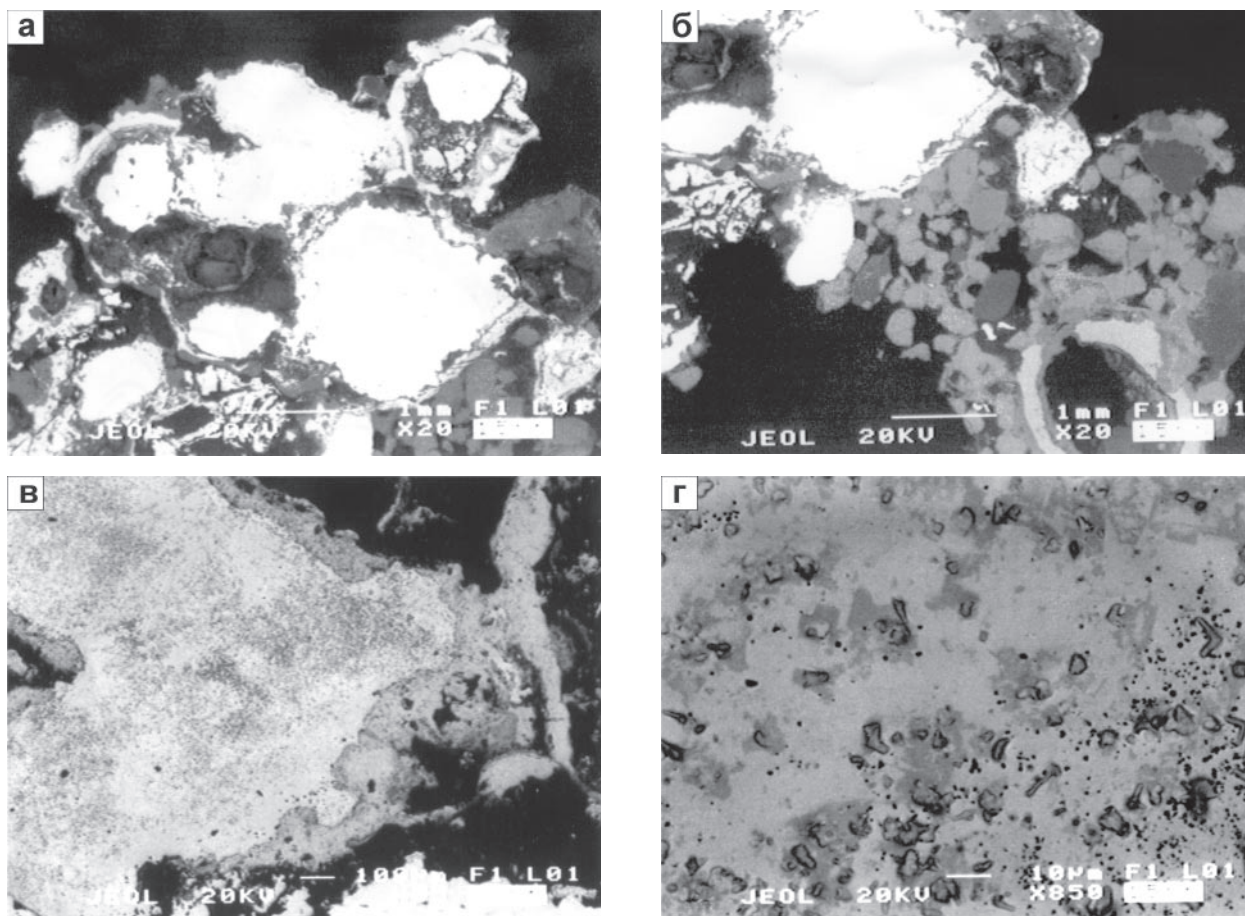


Рис. 2. Внутреннее строение типичной геотехногенной брекчий, обогащенной амальгамированными самородными фазами состава Au-Ag-Pb: а, б — самородные фазы (светлое), сцементированные новообразованным оксидно-железистым цементом; в — амальгама Au-Pb (светлое) с микрокоркой продуктов окисления (темное); г — амальгама Au (светлое) с локальными выделениями амальгам Au-Cu (темное серое). РЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов

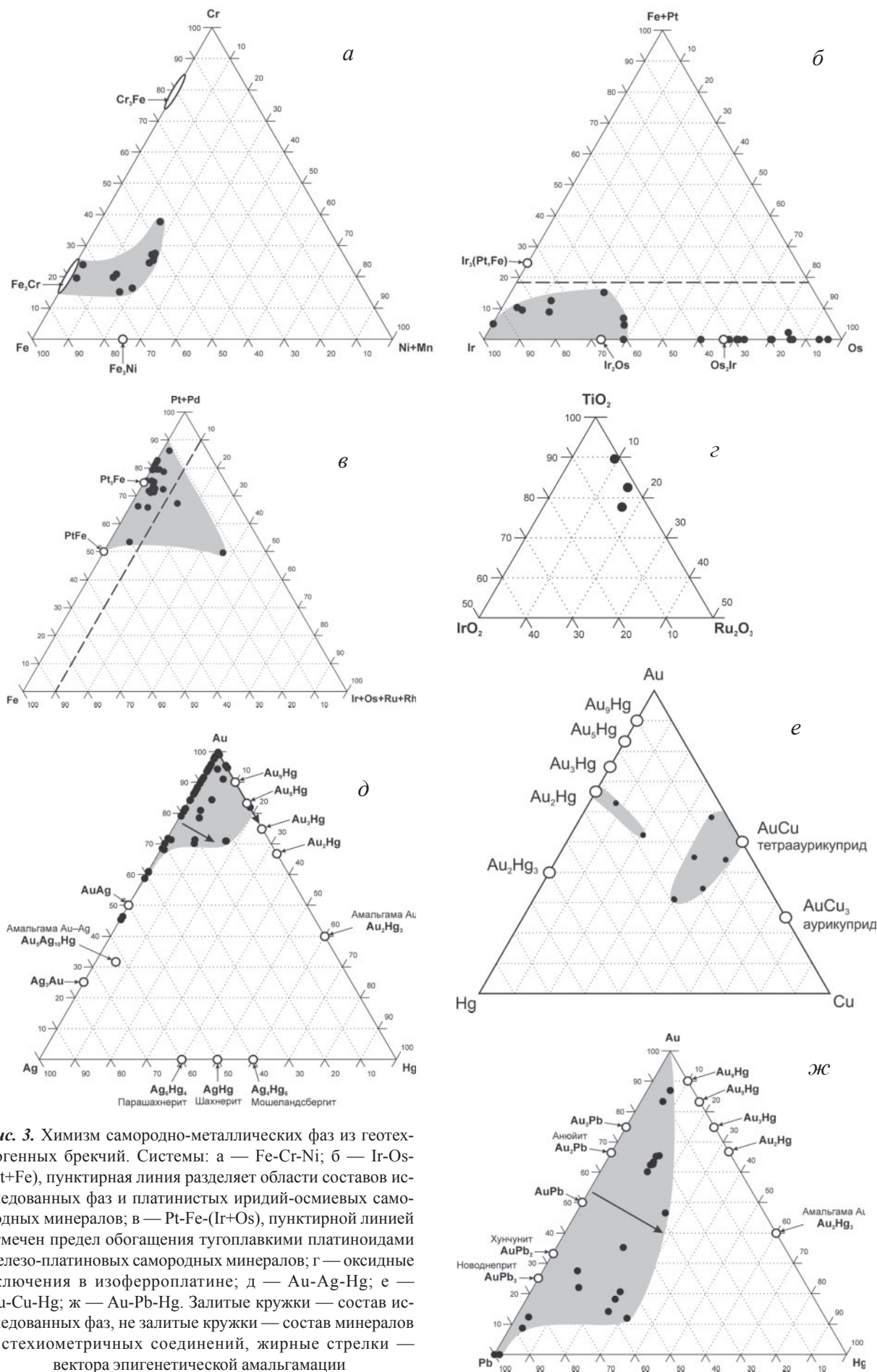


Рис. 3. Химизм самородно-металлических фаз из геотехногенных брекчий. Системы: а — Fe-Cr-Ni; б — Ir-Os-(Pt+Fe), пунктирная линия разделяет области составов исследованных фаз и платинистых иридий-осмиевых самородных минералов; в — Pt-Fe-(Ir+Os), пунктирной линией отмечен предел обогащения тугоплавкими платиноидами железо-платиновых самородных минералов; г — оксидные включения в изоферроплатине; д — Au-Ag-Hg; е — Au-Cu-Hg; ж — Au-Pb-Hg. Залитые кружки — состав исследованных фаз, не залитые кружки — состав минералов и стехиометричных соединений, жирные стрелки — вектора эпигенетической амальгамации

ющиеся по составу железо-платиновые растворы с содержанием тугоплавких платиноидов, как правило, до 10 ат. % и незначительной примесью палладия. В единичных случаях суммарная примесь иридия и осмия значительно превышает предел для минералов, достигая 40 ат. % (рис. 3, в). По пропорции Pt/Fe рассматриваемые фазы тяготеют к изоферроплатине, лишь изредка отклоняясь в сторону тетраферроплатины. Согласно данным рентгенофазового анализа, все они — кубические с параметром a_0 от 0.376 до 0.386 нм. Приведенные значения заметно уступают эталонным данным для стехиометричной изоферроплатины, что можно объяснить примесью в изученных нами фазах иридия и осмия. В некоторых зернах обнаружены оксидные включения, которые по составу можно проинтерпретировать как твердые растворы Ru_2O_3 и IrO_2 в TiO_2 (рис. 3, г).

Самородно-металлические фазы, система Au-Ag-Hg. По данным наших предшественников [8], в отработывавшихся Исовским прииском речных россыпях преобладали серебросодержащие золотины, проба которых широко варьировалась в центральных частях от 600—850 ‰, а в каймах аллювиального облагораживания до 900—990 ‰. Известно также, что для извлечения золота из Исовских россыпей активно использовалась ртуть. В ходе наших исследований в отвалах были обнаружены многочисленные частицы хорошо окристаллизованных золото-серебряных смесей (до электрума) с варьирующей примесью ртути от 5 (ртутьсодержащее золото) до 20 (около Au_5Hg) ат. % (рис. 3, д). Частота встречаемости таких золотин составляет 35—40 %. Обращает на себя внимание и то, что примесь ртути наиболее характерна для относительно высокопробных золотин. При достижении пробы примерно в 700 ‰ примесь ртути в золотилах перестает регистрироваться. Есть все основания предполагать, что исследованные нами золотины являются техногенным результатом диффузионного обогащения ртутью, использовавшейся старателями при извлечении золота.

Самородно-металлические фазы, система Au-Cu-Hg. По данным предшественников в Исовских россыпях, кроме серебристых золотин, встречались минералы системы системы Au-Cu, близкие к Au_3Cu и образовавшиеся в результате распада твердого раствора системы Au-Ag-Cu. В отвалах нами найдены единичные частицы ртутьсодержащего медистого золота, большей частью (около 79 %) близких по составу к тетрааурикуприду ($AuCu$), но с примесью фаз с составом около Au_3Cu и Au_4Cu . Их колебание по содержанию ртути соответствует ряду Au-Hg соединений в диапазоне от A_9Hg до амальгамы A_2Hg_3 (рис. 3, е). Примечательно, что в таких фазах мы практически не обнаруживается серебро, что вероятно указывает на его вытеснение ртутью при вторичной амальгамации.

Самородно-металлические фазы, система Au-Pb-Hg. В составе отработанных россыпей отмечались редкие зерна Au-Pb состава, включая и хунчунит. В отвалах же по нашим данным золото-свинцо-

вые фазы пользуются широким распространением, обогащаясь при этом практически всегда ртутью (рис. 3, ж). По пропорции Au/Pb они варьируются от свинецсодержащего (10—15 ат. %) золота до практически чистого свинца, образуя сгущения в области составов анюйита Au_2Pb и хунчунита $AuPb_2$. По степени обогащения ртутью эти фазы могут быть сопоставлены с интервалом Au-Hg соединений в диапазоне от Au_9Hg до Au_2Hg . Обращает также на себя внимание то, что содержание ртути в рассматриваемых фазах имеет тенденцию увеличиваться с ростом содержания в них свинца примерно до состава хунчунита. С дальнейшим ростом содержания свинца содержание ртути в них резко сокращается, сходя на нет в чисто свинцовых фазах.

Помимо самородных металлов в отвалах Исовского прииска нами было обнаружено множество вторичных халькогенных соединений, наиболее изученные из которых представлены ниже.

Сульфиды Os-Ru с примесью Ir. Характеризуются промежуточным составом с варьированием содержания осмия от 60 до 30 ат. % (рис. 4, а). Примесь иридия при этом держится практически на неизменном уровне около 8 ат. %. Аналогов среди минералов не имеется.

Сульфиды Ir-Rh-Cu. Представлены двумя видами, весьма контрастно различающимися по составу (рис. 4, б). К первому виду относятся родиево-иридиевые фазы, а ко второму трехкомпонентные родиево-медно-иридиевые. Оба вида относительно мало варьируются по составу, что, вероятно, указывает на их кристалличность и стехиометричность.

Сульфидоарсениды Pd-Rh-(Pt+Fe). По своему химизму напоминают холлингвортит $(Rh,Pt,Pd)AsS$. Варьируются по содержанию платины в диапазоне от Rd-Pd фазы с примесью Pt до сульфидоарсенида платины с незначительной примесью палладия (рис. 4, в). При этом переходе между родием и палладием строго сохраняется эквиатомная пропорция.

Сульфиды Au-Pb-Hg. В относительно малортутистых фазах атомная пропорция Au/Pb отвечает примерно 4 (рис. 4, г). По мере роста в них содержания ртути происходит явно пропорциональное уменьшение содержания свинца, что говорит о развитии вторичной амальгамации в результате замещения ртутью свинца, т. е. противоположно тому, как это проявилось в выше рассмотренных металлических фазах системы Au-Pb-Hg.

Сульфиды Cu-Au-Hg. Встречаются редко, будучи представленными чисто медистыми и золото-медистыми фазами. В безртутистых разностях последних атомная пропорция Au/Cu составляет примерно 0.2 (рис. 4, д). Судя по векторам вторичной амальгамации, ртуть в рассматриваемых фазах замещает первичные катионы (золото и медь) почти равномерно, т. е. статистически. Полная нивелировка различий в составе медистых и золото-медистых фаз прогнозируется при достижении ими 70 % содержания ртути в общем балансе катионов.

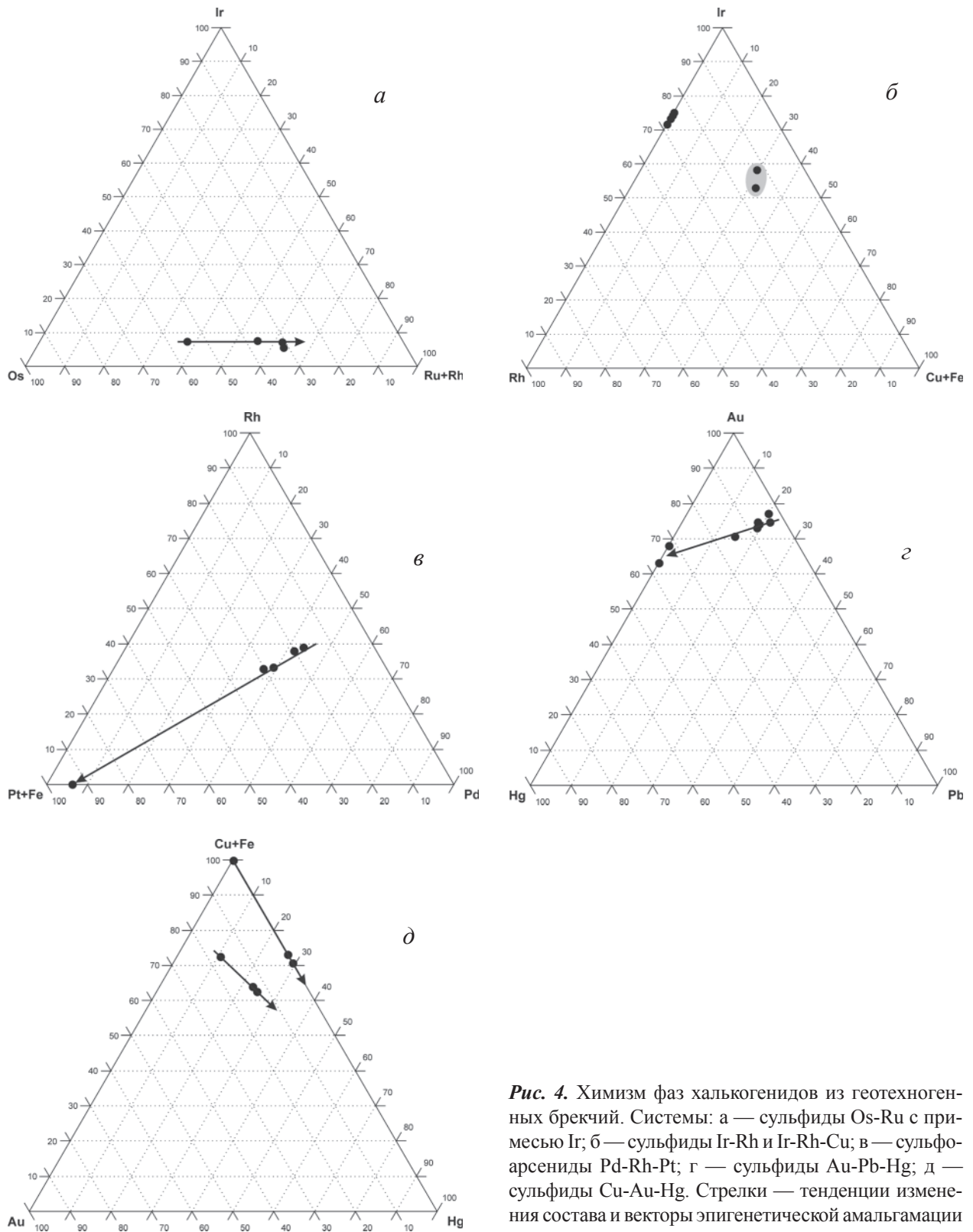


Рис. 4. Химизм фаз халькогенидов из геотехногенных брекчий. Системы: а — сульфиды Os-Ru с примесью Ir; б — сульфиды Ir-Rh и Ir-Rh-Cu; в — сульфидоарсениды Pd-Rh-Pt; г — сульфиды Au-Pb-Hg; д — сульфиды Cu-Au-Hg. Стрелки — тенденции изменения состава и векторы эпигенетической амальгамации

Литература

1. Кожевников М. Г. К вопросу о роли химических агентов в обогащении старых приисковых отвалов // Тр. треста «Золоторазведка», 1935. Вып. 1. С. 7—13.
2. Аршанов В. С., Евпатьевский П. В. Геохимия ландшафтов и техногенез. М.: Наука, 1990. 196 с.
3. Избеков Э. Д., Копылов Р. Н. Строение и металлоносность техногенных отложений в золотоносных долинах Якутии // Аллювий. Пермь, 1992. С. 127—135.
4. Наумов В. А. Особенности формирования и распределения благородных металлов в техногенных россыпях и отвалах Урала // Горный журнал. Екатеринбург, 1994. № 8. С. 39—50.
5. Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Айриян А. А. Техногенные озера: формирование, развитие, влияние на окружающую среду. Новосибирск: Изд-во СО РАН, фил. «Гео», 2003. 119 с.
6. Гаськова О. Л., Бортникова С. Б., Айриянц А. А. Поведение тяжелых металлов в районе дренажной разгрузки Салагаевского хвостохранилища (г. Салаир, Кемеровская область) // Геохимия, 2004. № 1. С. 70—81.
7. Грехнев Н. И., Жовинский Э. Я. Геохимия техногенеза Дальнегорского горнопромышленного района Южного Приморья России // Минералогический журнал, 2009. Т. 31. № 4. С. 77—82.
8. Генералов М. Е., Наумов В. А. Преобразование золота в техногенных россыпях и отвалах Урала // Уральский геологический журнал, 1998. № 4. С. 19—56.
9. Генералов М. Е., Наумов В. А., Мохов А. В., Трубкин Н. В. Исовит $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ — новый минерал из золото-платиноносных россыпей Урала // Записки Всероссийского минералогического общества. М., 1998. Ч. 127. № 5. С. 26—37.
10. Хазов А. Ф. Аутигенное минералообразование как форма эпигенеза золотоплатиновых россыпей и фактор образования техногенных месторождений // Литосфера Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 106—115.
11. Хазов А. Ф., Наумов В. А. Аутигенная минерализация в горных отвалах Исовских золото-платиновых россыпей // Материалы I Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной памяти академика А. П. Карпинского. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. С. 241—244.
12. Хазов А. Ф., Наумов В. А. Горные отвалы, как среда образования техногенных рудных месторождений (на примере Исовских золотоплатиновых россыпей) // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 506—507.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И АСПЕКТЫ ГЕОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

О. Б. Котова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kotova@geo.komisc.ru

Будучи самостоятельным направлением прикладной части современной минералогии технологическая минералогия объединяет все виды минералогических исследований, связанных с изучением зависимости технологических свойств минералов от их состава и строения, поведения минералов в технологических процессах, направленного изменения свойств минералов с целью их разделения, обогащения и создания новых материалов. Основной целью современной технологической минералогии является создание научных и методических предпосылок расширения и укрепление отечественной минерально-сырьевой базы, рационального освоения минерального сырья, эффективного извлечения и комплексного использования всех минералов.

Сегодня человечество интенсивно потребляет минерально-сырьевые ресурсы планеты природного, техногенного и искусственного происхождения. В общем объеме перерабатываемых промышленностью полезных ископаемых в последние годы резко сократилась доля легкообогатимого сырья с высоким содержанием полезного компонента и, соответственно,

возрос удельный вес бедных, низкокачественных труднообогатимых и необогатимых руд. При возрастающих потребностях в различных видах минерального сырья и общемировой тенденции роста инвестиций в обогатительные производства значительные запасы полезных ископаемых сегодня не осваиваются из-за отсутствия рентабельных и экологически приемлемых технологий их добычи и переработки. Решение проблемы видится в создании высокоэффективных комбинированных технологий и оборудования, комплексного освоения месторождений новых типов и нетрадиционных видов минерального сырья, извлечение всех минеральных фаз и компонентов, в том числе присутствующих в весьма незначительном количестве или образующих микро- и наноразмерные выделения, представляющие сегодня практический интерес. Не менее важно расширение сферы использования сырья за счет выявления новых технологических (потребительских) свойств. В связи с этим все большее значение приобретают междисциплинарные разделы науки, например, геоматериаловедение — новое формирующееся прикладное направление ми-

нералогических исследований, изучающее изменение структуры и свойств минерального вещества (во всевозможных состояниях) в зависимости от различных факторов (давления, температуры, электромагнитных полей и др.) с целью рационального использования георесурсов и получения новых материалов на минеральной основе.

Развитие современных прикладных дисциплин (технологической минералогии, геоматериаловедения) в свою очередь является следствием одного из важнейших достижений российской минералогии — разработки концепции наноминералогии, состоявшейся благодаря инструментальным достижениям (в первую очередь — это методы микроскопии высокого разрешения и спектральных исследований фемтосекундных физических и химических процессов). Возможность прямого исследования нанометрических объектов позволила открыть новый уровень организации материи. Установлено, что наноразмерные индивиды и структуры (биологические, органические, металлоорганические и другие) представляют особый уровень организации вещества со своими физико-химическими свойствами, кинетическими и динамическими характеристиками. Разработаны концепции образования, устойчивости фазовых трансформаций и агрегации ультрадисперсного вещества — нового поколения минерального сырья. Прикладные дисциплины современной минералогии, взаимодополняя друг друга и формируя своеобразный “мост” между фундаментальной наукой о минеральном веществе и индустрией, обеспечивают поступательное движение науки вперед. Например, одной из главных задач технологической наноминералогии в аспекте проблем геоматериаловедения становится выявление механизма нанообразований, изучение их физико-химических свойств и возможностей модифицирования.

Размерный фактор как временной (когда речь идет о скорости процессов), так и структурный меняет наше представление о полезных ископаемых, становится определяющим при освоении недр. Нанотехнологии необходимы практически для всех видов полезных ископаемых: благородных (золото, платина), цветных (медь, никель, кобальт и др.), легирующих (титан), редких (тантал, ниобий) металлов, нерудного минерального сырья (глинистые, цеолитовые, шунгитовые породы и др.) и предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонентов на молекулярном, атомарном и электронном уровнях, когда существует возможность управлять процессами на стадии формирования полезных ископаемых. При этом возрастают требования к уровню минералогической информации и методов рудоподготовки и обогащения.

Современные аналитические изыскания особенно четко высвечивают проблемы вскрытия минерального сырья сложного как по вещественным характеристикам, так и по взаимоотношениям входящих минералов. Для преодоления физической упорности

геоматериалов и раскрытия тонковкрапленных минеральных систем в последнее время получили развитие немеханические способы энергетического воздействия, при этом реализация процесса селективной дезинтеграции проходит минуя проблему излишнего переизмельчения минералов. Работы в этом направлении активно ведутся в ведущих институтах страны (ИПКОН РАН, Институте горного дела, Институте геологии Коми НЦ УрО РАН и др.). Большой интерес представляют методы, использующие плазменное состояние вещества. Так называемые импульсные технологии «Pulsed Power» находят сегодня применение в горно-перерабатывающей промышленности.

Достаточно активно развиваются основы структурного модифицирования, в том числе на наноуровне. Наноструктурирование в минералогии началось с открытия в 1991 году углеродных нанотрубок. Уникальный набор свойств (высокотемпературная проводимость, сверхпрочность и др.) определили их перспективы как новых материалов и развитие нанонаук и нанотехнологий. Более того, последующие нанообъекты были получены именно с использованием нанотрубок. Для наноструктур оксидов и неоксидов металлов все оказалось несколько сложнее. В рамках международного проекта с Институтом нанохимии Венгерской академии наук и Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН получены структуры нанодисперсных образований минералов титана на примере рутила и анатаза, для которых выявлены особенности физико-химических свойств, возникшие благодаря структурной реорганизации на наноуровне (топографии поверхности, сорбции, электронных свойств, включая ширину запрещенной зоны, и др.).

Следует отметить, что при структурном модифицировании особую роль играют генетические особенности, например, структура и свойства глинистых минералов с избыточным содержанием компонентов (Al и Mg). В тех случаях, когда свойства разделяемых минералов близки, традиционно их контрастность усиливают за счет различного рода внешних воздействий. В настоящее время активно развивается теория и практика направленного изменения свойств минералов и руд, в том числе и на наноуровне. Это физические, химические или физико-химические методы воздействия, которые определяются особенностями строения вещества и доступностью для технологий переработки как в техническом, так и экономическом плане. Представляется, что одним из перспективных подходов направленного модифицирования тонкодисперсного минерального сырья являются методы, в основе которых лежит избирательное взаимодействие поверхностных активных центров с соседней фазой в физических полях, которое обусловлено связью адсорбированной фазы и объемом вещества на молекулярном, атомарном и электронном уровнях. В результате частицы минерального сырья проявляют новые адсорбционные свойства.

ИНТЕРЕСНАЯ ОСОБЕННОСТЬ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СПЕКАЮЩИХСЯ СВОЙСТВ УГОЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

С. В. Рябинкин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *Ryabinkin@geo.komisc.ru*

Угльное органическое является весьма сложной смесью различных органических веществ. Образование вещественного состава угльного органического вещества зависит от исходного материала, условий его накопления и био-химико-физических превращений. Наступающие затем процессы диагенеза и катагенеза, а также окисления вносит существенное изменение в состав и структуру угльного органического вещества. Многообразие свойств органического вещества углей во многом обусловлено стадией метаморфизма (*inkohlung, rank, coalification* и так далее). Сложность (и многообразие!) состава, различная степень изменения угльного органического вещества под воздействием диагенеза (или/и катагенеза), а также под воздействием факторов гипергенеза — все обуславливает недостаточную надежность многих лабораторных методов, используемых для оценки химико-технологических свойств угльного органического вещества (рис. 1), поскольку в применяемых классификациях эти параметры состоят в весьма сложной зависимости от влияния геолого-генетических факторов формирования угльного органического вещества и не всегда характеризуют истинную технологическую ценность углей.

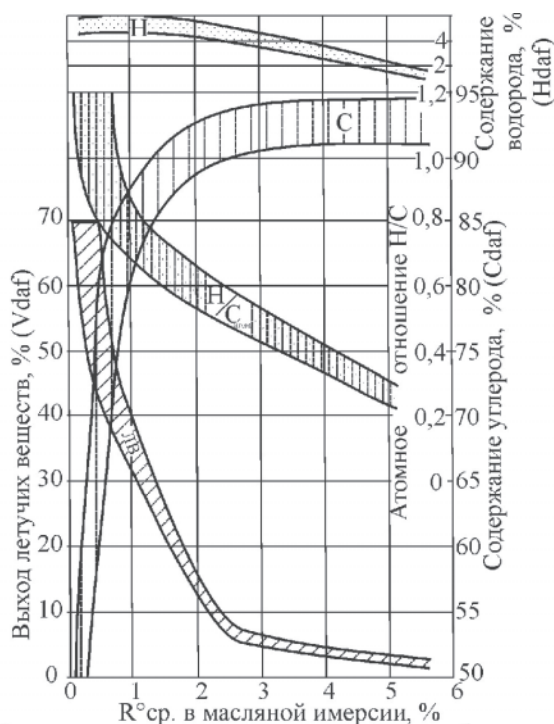


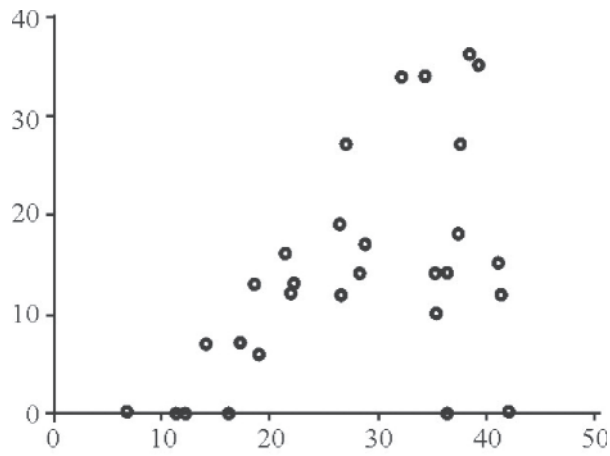
Рис. 1. Зависимость между отражательной способностью витринита и химическими характеристиками степени метаморфизма (по М. Тайхмюллер [3]).

ЛВ — летучие вещества, $R^{\circ}_{\text{сп.}}$ — средняя отражательная способность витринита в масл. иммерсии

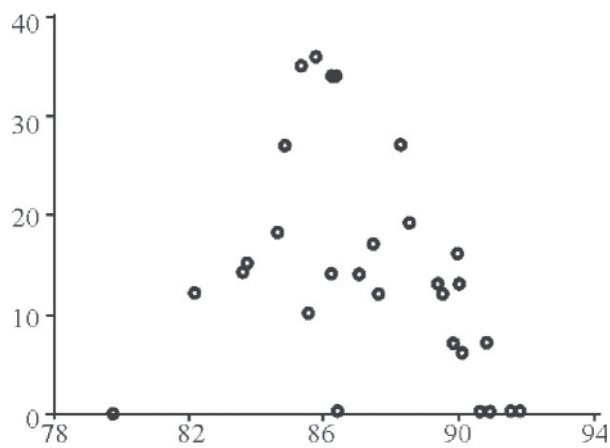
Для преодоления неоднозначности характеристики угльного органического вещества после второй мировой войны Организацией Объединенных Наций была сформирована Экономическая комиссия. Был образован Комитет по углю как отдел в Экономическом комитете Европы. Для того, чтобы положить конец неразберихи, главенствовавшей в области классификации и номенклатуры угльного органического вещества, этот комитет учредил в 1949 году рабочую группу для разработки международной системы классификации углей. Однако, «холодная война» очень органично внедрилась в разработку этой международной системы. классификации угльного органического вещества. Страны социалистического лагеря практически не были привлечены для разработки этой международной системы классификации. В основу этой системы был положен в качестве главного параметра выход летучих веществ из сухого (*dry*) угля (без минеральной части), хотя этим критерием можно было пользоваться только в случае угльного органического вещества с выходом летучих продуктов менее 33 %.

В качестве второго параметра Комитет по углю взял параметр, обозначающий спекающую способность угльного органического вещества. Этот показатель характеризует поведение угльного органического вещества в колосниковой решетке и для этого использовали индекс свободного вспучивания и/или показатель *Рога*, а также показатели коксующихся свойств по Грей-Кингу (или Одибер-Арну). Хотя эти показатели являются одними из лучших с точки зрения воспроизводимости и поэтому достаточно хорошо пригодны для этих целей. Государства бывшего социалистического лагеря были исключены из Комитета по углю по крайней мере по двум причинам — во-первых, сам строй разительно отличался от развитых экономик, во-вторых в СССР была разработана принципиально новая система оценки пригодности угля для производства кокса — толщина пластического слоя. Этот показатель разработали еще в 1932 году Л. М. Сапожниковым и Л. П. Базилевич, но, к сожалению, этот параметр так и остался практически неизвестным и не опробованным в странах «большой семерки» — для значительной части угльных (точнее спекающихся — пригодных для производства кокса) месторождений (как правило, за границами как бывшего СССР, так и бывших стран-членов Совета Экономической Взаимопомощи).

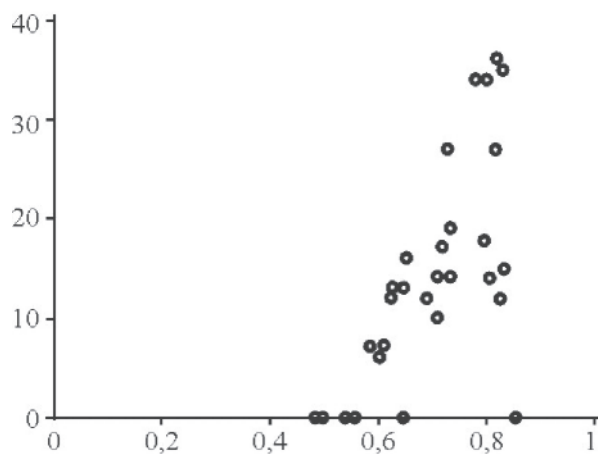
Если исходить из представлений М. Л. Левенштейна [2] о том, что в едином природного процесса преобразования нами достаточно условно выделяется две стороны процесса — а именно, углефикацион-



а)



б)



в)

Рис. 2. Зависимость толщины пластического слоя и выхода летучих продуктов (а), содержания углерода (б) и коэффициента Лейфмана–Вассоевича (в) для некоторых углей Кузбасса.

Данные для диаграммы взяты из [1], с дополнениями

ное флюидообразование с одной стороны, и преобразование структуры с другой стороны.

Если мы рассмотрим толщину пластического слоя для угольного органического вещества Кузнецкого бассейна [1], то увидим достаточно характерный результат, выражающийся в дугообразном возвышении зависимости толщины пластического слоя с одной стороны, и выхода летучих продуктов с другой стороны или содержания углерода с третьей стороны. Все это было известно и ранее.

Если мы посмотрим как ведет себя та же толщина пластического слоя по отношению к значениям коэффициента Лейфмана–Вассоевича, то мы увидим достаточно хороший результат, выражающийся в прямо пропорциональном выражении $y = mx + n$.

Литература

1. Атлас верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна / А. Б. Травин, Э. М. Сендерзон, В. П. Шорин и др. Новосибирск: Наука, 1966. 368 с.
2. Левенштейн М. Л. О генетических закономерностях изменения качества углей в Донецком бассейне // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 1. Москва, Издательство «Недра». С. 348—404.
3. Teichmuller M. Anwendung kohlenpetrographischer Methoden bei der Erdöl- und Erdgasprospektion // Erdöl und Kohle. 1971. Bd. 24. S. 69—71.

**КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
РЕГИОНА, ИХ ОСВОЕНИЕ,
И ПОДЕЛОЧНОГО СЫРЬЯ
В МУЗЕЙНЫХ**

**РАЗНООБРАЗИЕ
ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО
ОБРАБОТКА ЮВЕЛИРНОГО
И ИХ ОТРАЖЕНИЕ
ЭКСПОЗИЦИЯХ**

**АКСИНИТ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ЖИЛ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА
КАК ОБЪЕКТ ЮВЕЛИРНО-ПОДЕЛОЧНОГО И КОЛЛЕКЦИОННОГО СЫРЬЯ**

И. С. Астахова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *astakhova@geo.komisc.ru*

К ювелирным и ювелирно-поделочным камнями относят минералы, обладающие специфическими свойствами, которые позволяют использовать их для изготовления украшений и декоративно-художественных изделий. К числу определяющих параметров относят красоту камня (цвет, прозрачность, блеск, игра, иризация и др.), твердость камня, определяющая его долговечность, способность сохранять без изменения свою форму и свойства даже при механических воздействиях. Незначительная распространенность определенных видов драгоценных камней увеличивает их привлекательность.

Одним из минералов хрусталеносных жил Приполярного Урала отвечающим параметрам драгоценных камней является аксинит. В целом, на Урале аксинит встречается достаточно часто. На Приполярном Урале он описан на месторождениях горного хрусталя Асбестовое, Хусьойка, а также в мелких различных проявлениях борной минерализации Полярного Урала [1, 2, 4]. На Южном Урале боросиликат отмечается на Гусевогорском месторождении и на Копанском месторождении титаномагнетитовых руд [3, 8]. Кроме того, минерал наблюдался в гондитах и метавулканитах Учалинского колчеданного месторождения, а также на Саткинском месторождении магнетита [7].

Для исследования были использованы коллекции Геологического музея им. А. А. Чернова. Кристаллы аксинита, размер которых варьирует от 0.2 до 5 см, образуют друзовые сростания на плотных кварц-хлорит-слюдистых сланцах в ассоциации с тремолитом, адуляром, кварцем, кальцитом, апатитом с незначительными выделениями пирита и сфена. Такие образцы, безусловно, ценны как коллекционный материал.

Наибольший геммологический интерес представляют монокристаллы аксинита. В основу исследований легли пробы монокристаллов месторождений Пуйвы (49 обр.), Хусьойка (7 обр.) и Павловское (5 обр.). В пробе встречаются как кристаллы с явно выраженными габитусными формами, так и обломки.

Проведенные ранее минералогические исследования данного материала позволяют отнести аксинит к марганцево-железистой разновидности, однако химический состав минерала широко варьирует. Общий вид кристаллохимической формулы можно записать $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Al}_2[\text{BSi}_4\text{O}_{15}]\text{OH}$ [1, 4, 5]. Детально изучена морфология кристаллов аксинитов, поверхность граней, скорректированы параметры элементарной ячейки [2, 9]. Однако исследования ограничивались минералогическим описанием борной минерализации, а пригодность данного материала как

ограночного и ювелирно-поделочного камня не рассматривалась.

Образцы с месторождения Хусьойка и Пограничное отличаются от аксинита с месторождения Пуйва довольно крупными размерами кристаллов до 7 см. Они представлены отдельными кристаллами с плохо выраженными кристаллографическими формами и обломками. Аксинит имеет грязно серо-фиолетовый цвет. Трещины придают облачность и непрозрачность материалу. Большие объемы, но невысокое ювелирное качество, позволяет отнести аксинит с этих месторождений к сырью, который может быть использован в кабошонировании (группа С).

Аксинит с месторождения Пуйва представлен материалом из трех гнезд. Размер кристаллов достигает от $5 \times 3 \times 1$ см до обломков $1 \times 1 \times 0.5$ см. При визуальном исследовании по дефектности кристаллов проба разделена на два класса. Бездефектные кристаллы обнаружены только в 3 образцах. Размер монокристаллов достигает $1 \times 0.5 \times 0.3$ см (группа А). Большая часть пробы представлена кристаллами с центральной дефектной частью и с бездефектной краевой частью. Дефекты преимущественно представлены небольшими трещинами (размером до 0.2 мм) и минеральными включениями. Измеряя бездефектные и прозрачные участки, далее проба разделена на три группы: группа B_1 — $1 \times 0.7 \times 0.3$ см, группа B_2 — $0.5 \times 0.5 \times 0.3$ см, группа B_3 — $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ см.

При различной ориентировке кристаллов отмечен трихроизм цвета. Эффект исследовался в кристаллах с выраженными кристаллографическими формами. По направлению оси b — красновато-фиолетовый цвет, оси a — желтоватый, по оси c — бесцветный, бледно желтый. Предпочтение отдается красновато-фиолетовому цвету.

Для цветных камней используют огранку, которая усиливает тон и раскрывает блеск и игру камня. Например, для изумрудов применяют ступенчатую или как еще называют «изумрудную» огранку. Для исследованного аксинита предлагается использование фантазийной огранки, что уменьшит потерю материала при обработке, или овальную. Для расчетов приняты параметры овальной огранки, где отношение ширины площадки к ее длине равна 1.2—1.8. С учетом ориентации кристалла высчитаны размеры монокристаллов выхода продукта пригодного для огранки камня (см. таблицу).

При анализе полученных данных можно сделать вывод о пригодности исследованного аксинита к качеству ювелирно-поделочного камня. При обработке материала можно использовать как фасетную обработку, так и кабошонирование. Однако большая

Виды обработки	Название группы	Весовые проценты, %	Место-рождения	Размер моноблоков, см	Вес группы, гр	Выхода изделия, %	
						Фасетная	Кабошоны
Фасетная огранка	А	0.5	Пуйва, шт. 24/91	1×0.7×0.2	0.20	0.5	0
				1×0.5×2	1.31		
Кабошоны и фасетная огранка	B ₁	32.6		1×0.7×0.3	11.00	1.76	0.44
	B ₂			0.5×0.5×0.3	46.19	2.76	6.44
	B ₃		0.3×0.3×0.2	106.42	2.12	19.08	
Кабошоны	С	66.9	Пуйва, шт. 24/91	3×2.5×2	86.17	0	66.9
			Пуйва, гн. 10/39	3×4×1.5	49.13		
			Хусьойка	3×3.5×1.5	50.48		
			Погранич ное	9×5×3.5	148.02		
Итого		100			498.92	7.14	92.86

часть коллекции может использоваться на изготовление кабошонов, и только 7 % материала — для огранки. Огранка преимущественно небольших по размеру камней с площадкой 0.5×0.3 см, что примерно составляет 0.3 карата, стоимостью около 400—600 рублей за камень (по ценам <http://www.gems4u.ru>).

Литература

1. Беляков М. Ф. Находки аксинита на Приполярном Урале // Зап. ВМО, 1940. Ч. 59. Вып. 4. С. 541—545.
2. Буканов В. В. К вопросу симметрии аксинита // Зап. ВМО, 1966. Ч. 95. Вып. 3. С. 345—348.
3. Попов В. А. Находка аксинита в карьере Западном Гусевогорского месторождения // Минералогия месторождений Урала. Тезисы докладов 2 регионального совещания «Минералогия Урала». Свердловск: УрО АН СССР, 1990. Т. 2. С. 28.
4. Силаев В. И., Мизин В. И., Гитев В. А. Аксинитовая минерализация Полярного Урала // Труды Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Сыктывкар, 1991. Вып. 74. С. 89—96.
5. Скобель Л. С., Нехаенко И. И., Попова Н. П. Аксинитовая минерализация из месторождения Пуйва (Приполярный Урал) // Известия вузов. Геология и разведка, 1993. №11. С. 139—141.
6. Соловьев Ю. С. Аксинит из Бакальского месторождения // Записки ВМО, 1950. Ч. LXXIX. № 2. С. 151—153.
7. Соловьев Ю. С. Находка аксинита на Саткинском месторождении магнетита // Труды Горно-Геологического института. Вып. 26. Минералогический сборник № 3. Свердловск: УФАН СССР, 1955. С. 232—233.
8. Фоминых В. Г. Находка аксинита на Копанском титаномагнетитовом месторождении на Южном Урале // Труды Горно-Геологического института. Вып. 56. Минералогический сборник № 5. Свердловск: УФАН СССР, 1961. С. 99—100.
9. Юхтанов П. П., Ракин В. И. Кристалломорфология аксинита Приполярного Урала // Труды Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Сыктывкар, 1991. Вып. 93. С. 107—114.

**КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ
ИМ. А. А. ЧЕРНОВА**

Л. Р. Жданова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; zhdanova@geo.komisc.ru

С древнейших времен у многих народов существовал интерес к ископаемому камню как источнику руд металлов, строительному материалу и сырью для изделий. В сокровищницах князей и царей, богатых монастырей и церквей хранились минералы в виде драгоценных и поделочных камней. И только, начиная с петровских времен, знания о самоцветах приобретают научный характер, и одновременно возникает интерес к коллекционированию, и организуются первые музеи [1].

В геологических музеях среди различных тематических собраний особое место занимают коллекции поделочных и драгоценных камней. В Геологическом музее им. А. А. Чернова Института геологии накоплен представительный материал, собранный сотрудниками института в основном на северо-востоке европейской части России, отражающий разнообразие геологического строения и минерально-сырьевых богатств обширной территории. Богатое минералогическое собрание музея демонстрируется в минералогическом, минерально-сырьевом и самоцветном залах.

Экспонирование поделочных и драгоценных камней не является столь строгим в научном отношении, как, например, систематическая коллекция минералов. В экспозициях естественнонаучных музеев применяются различные выставочные приемы для отражения разнообразия и красоты камня. Природные образцы минералов и горных пород дополняются разнообразными изделиями, которые отражают историю развития камнерезного дела. Экспозиции в региональных музеях не могут отразить все разнообразие самоцветов, однако они наиболее детально характеризуют отдельные местные виды цветных камней и являются уникальными по собранному материалу.

Коллекция камнесамоцветного сырья Геологического музея им. А. А. Чернова состоит из образцов, собранных на территории северо-востока европейской части России и из других регионов мира. В музее существует два варианта демонстрации данного вида сырья.

Первый вариант — это экспонирование драгоценных и поделочных камней как один из видов полезных ископаемых, добываемых на территории края. Демонстрация производится в зале полезных ископаемых музея по региональному принципу с выделением камнесамоцветных провинций: Полярноураль-

скую, Тиманскую с Пайхойской, Приполярноуральской субпровинции.

Например, Приполярноуральская субпровинция славится крупными месторождениями кварца различного по цвету и размерам кристаллов, Полярноуральская — жадеитом, нефритом, уваровитом, рубином, Пайхойская — яшмой, бирюзой и арктическим янтарем, Тиман — агатовой минерализацией.

Второй вариант — это экспонирование драгоценных и поделочных камней в соответствии с классификацией Е. Я. Киевленко, где выделяются ювелирные, ювелирно-поделочные и поделочные камни. Этот вариант применен в зале самоцветов, где ключом к компоновке камней служит электрифицированная карта месторождений, в легенде которой указана классификация Е. Я. Киевленко. В витринах с учетом выбранного разделения представлены не только необработанные образцы пород и минералов, но и различные изделия из камня. Например, отдельные кристаллы дымчатого кварца, аметиста и цитрина сопровождаются неоправленными огранками. Каждая цветовая разновидность представлена разными формами и видами ограненных изделий. Размер обработанных самоцветов достигает нескольких сантиметров, что дает возможность подробно рассмотреть детали обработки и качество камня.

Однако фонды музея по камнесамоцветному сырью не позволяют корректно отразить классификацию Е. Я. Киевленко. Большинство региональных образцов по геммологическим свойствам не могут быть отнесены к тем или иным классам. Например, кристаллы пурпурно-красного рубина с Полярного Урала, хотя и довольно крупные по размеру, благодаря исключительно высокой густоте окраски, равномерности ее распределения, звездчатому астеризму представляют несомненный геммологический интерес, но ценность снижается из-за развития отдельности, трещиноватости и присутствия включений. Данный материал уже нельзя отнести к ювелирным камням первого порядка по классификации Киевленко.

Литература

1. Фекличев В., Дубровская Т. Обзор музеев и коллекций Российской империи (XVIII—начало XX вв.) // Минералогические коллекции России. Ч. II. Двенадцать музейных коллекций. Минералогический альманах, вып. 3. М., 2000. С. 5.

ВЫСТАВКИ ИЗ ЧАСТНЫХ КОЛЛЕКЦИЙ В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ МУЗЕЕ ИМ. А. А. ЧЕРНОВА

С. И. Плоскова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; museum@geo.komisc.ru

Экспозиционные залы Геологического музея им. А. А. Чернова Института геологии Коми НЦ УрО РАН предназначены для отражения структуры, строения, геологической истории и минерально-сырьевых богатств северо-востока европейской части России, поэтому при подборе образцов строго выдерживается их территориальная приуроченность.

При организации временных выставок допустимые тематические рамки значительно шире. В музее неоднократно проводились показы минералов мира и изделий из камнесамоцветного сырья из частных собраний. Регулярной работы с коллекционерами музейные работники не проводят, т. к. нет полноценного обменного фонда, который мог бы заинтересовать их. Основой комплектования каменного материала являются монографические коллекции сотрудников, переданные на бессрочное хранение. Но эпизодические контакты с коллекционерами происходят и сейчас, и были они в прошлые десятилетия. Бывшая хранительница музейных фондов А. И. Чумакова в 70—80-е годы XX в. длительное время в качестве консультанта по региональным минералам помогала сыктывкарским коллекционерам при формировании их собраний.

Сложность в работе с коллекционерами заключается в том, что достаточно трудно добиться установления доверительных отношений. Русский литературовед и филолог П. Е. Фокин, характеризуя коллекционеров, писал: «Коллекционирование – одна из форм проявления индивидуализма, коллекционер в своем собрании отделяется от социума, уединяется, но только лишь для того, чтобы потом стремительно социализироваться, предъявив свою коллекцию обществу. При этом личность предстает в некоем новом качестве, нежели была предъявлена миру до того.

<...> Коллекционер изначально движим не одной только страстью накопительства, в огромной мере он увлечен жадной познания, желанием расширить свои представления о мире, узнать нечто новое, особенное и исключительное. Но что еще важнее, коллекционеру обязательно нужно делиться своими знаниями с другими. Истинный коллекционер – всегда просветитель, а тот, кто прячет свою коллекцию от глаз окружающих, – банальный накопитель материальных ценностей. Банкир, старьевщик, скупой рыцарь – кто угодно, только не коллекционер. Коллекция всегда одухотворена, без этого она лишь склад предметов. Порой очень ценных.

Тут есть некий психологический парадокс: эгоизм и альтруизм в личности коллекционера сплетены в единый клубок» [1].

Когда удается установить контакт с коллекционером, тогда в музее появляются выставки из част-

ных собраний. За минувшее десятилетие в зале самоцветов были показаны фантазийные огранки кварца, которых нет в фондах музея, и минералы других регионов мира из собрания Ю. В. Богославцева (2005 г.), действовали экспозиции «Фигурки из камня» (2001 г.) и «Каменный пес» (2006) из коллекции А. П. Боровинских. К некоторым из Дней геолога организовывались показы ювелирных изделий с натуральным камнем из личных собраний работников института.

Примером наиболее успешного сотрудничества Геологического музея им. А. А. Чернова с коллекционером мы считаем создание нового музейного зала «Ноев ковчег», который был открыт в 2007 г. Основу экспозиции составила частная коллекция изделий из камня министра природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми в 1993—2009 гг. А. П. Боровинских. Он на протяжении трех десятилетий собирал изящные каменные изделия, изображающие зверей, птиц, насекомых. Из всех стран, в которых ему приходилось бывать, он привозил сувениры. Зная об этом увлечении, друзья часто дарили ему различные фигурки. Так собралась изумительная, «фантазийная» коллекция, в которой помимо различных минералов и горных пород, можно увидеть более 450 фигурок и оценить технику обработки камня, традиции различных культур и народов мира. Следует отметить, что такая передача крупной частной коллекции — первый случай в истории нашего музея и главная заслуга в этом деле принадлежит Н. П. Юшкину и И. Н. Бурцеву. Прошедшие годы показали, что экспонаты вызывают интерес у самых разных экскурсионных групп от дошкольников до представителей официальных делегаций.

Новинкой текущего года стала выставка «Камнерезы и ювелиры Коми края (работы 90-х гг. XX в.)», которая составлена из собраний Н. В. Меньшиной и А. И. Чумаковой. В 90-х гг. XX в. в Печоре, Инте, Ухте и Сыктывкаре работали мастера-самородки с некоторыми поделочными и ювелирно-поделочными камнями. В коллекции представлены кольца, бусы, серьги, броши А. Ю. Кротова, М. В. Евтюнина, В. А. Мизова, В. Г. Вохмина из серпентинита, агата, родонита, кахолонга, лазурита, халцедона, бирюзы, аквамарина и розового кварца. В настоящее время никто из этих мастеров с камнем не работает.

С коллекционером-любителем Н. В. Меньшиной музей сотрудничает уже многие годы. В 2005 г. действовала ее выставка каменных пасхальных яиц «Ab ovo».

Еще одним источником появления частных коллекций в Геологическом музее им. А. А. Чернова яв-

ляется сотрудничество с мастера народных промыслов, работающих с камнем. Например, интересные выставки «Яшма в коже» и «Камень в коже» (2001) подготовили члены Союза мастеров Республики Коми и Союза художников РФ Л. П. Фиалкова и М. И. Волкова. Они создают различную бижутерию, плакетки и декоративные панно в технике «камень в коже».

Много лет музей работает с А. С. Сорокиным. Знакомство с ним началось как с коллекционером-любителем еще в 80-е годы, когда он работал горным инженером в г. Инта. Позднее он организовал цех по изготовлению сувениров: подсвечники, столешницы, шкатулки, бусы и т.п. Наиболее известными изделиями фирмы считались шары из горного хрусталя. В

2001 г. мастеру были предоставлены в качестве рекламной площади витрины музейного зала самоцветов. Эта выставка пользовалась неизменным успехом у посетителей.

Подобного рода выставки взаимовыгодны: коллекционеры могут продемонстрировать свои богатства, а музею это позволяет разнообразить тематику экскурсий, что способствует привлечению новых посетителей и может быть даже поможет пробудить в них интерес к коллекционированию.

Литература

1. Калугина Т. Краткая антология текстов о коллекционировании и коллекционерах // Музей, 2010. № 3. С. 27—31.

РОДОНИТОВЫЕ ПОРОДЫ – НОВЫЙ КАМНЕСАМОЦВЕТНЫЙ И КОЛЛЕКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ПАЙ-ХОЯ

Е. В. Старикова

СПбГУ, Санкт-Петербург; starspb@mail.ru

В 2006 г. на юго-восточном Пай-Хое было открыто проявление родонитовых пород, названное по месту находки Силоваяхинским. Породы обладают яркой окраской и декоративными качествами, позволяющими рассматривать их как потенциальный камнесамоцветный объект. Кроме этого, в их составе установлены редкие минералы марганца (фриделит, кумбсит, суссексит), находки которых на территории России единичны.

Родонитовые породы установлены в составе фаменской марганценозной формации, имеющей широкое распространение на территории юго-восточного и центрального Пай-Хоя. Основание формации слагает горизонт яшмоидов громашорской свиты (D_3gr), а верхняя часть представлена переслаиванием карбонатно-кремнистых пород силоваяхинской свиты (D_3-C_1sl). В составе формации повсеместно выявляются прослои (от 0.1 до 2 м) карбонатных марганцевых руд, а также родонит- и родохрозитсодержащие яшмоиды [1—3].

Силоваяхинское проявление расположено в правом борту р.Силоваяха в 3 км выше устья руч. Варкашор. Линза родохрозит-родонитовых пород, мощностью до 0.6 м, установлена в кровле горизонта яшмоидов и прослежена на 40 м. Родохрозит-родонитовые породы имеют мелкозернистое строение, пятнистую или линзовидно-полосчатую текстуру. Главными минералами являются родонит, пироксмангит, родохрозит и кварц, второстепенными — тефроит, аллеганит, фриделит, кумбсит, неотокит, суссексит, алабандин и пирит, аксессуарными — спессартин, барит и апатит. Облик пород обусловлен распределением разноокрашенных минеральных агрегатов, среди которых выде-

ляются родонит-пироксмангитовые, родохрозитовые, тефроит-аллеганитовые и халцедоновые.

Родонит-пироксмангитовые агрегаты имеют мелкозернистую до фарфоровидной структуру и насыщенную розовую или малиновую окраску. Они встречаются в виде массивных сплошных масс или же изометричных (1—3 см в диаметре) и линзовидных обособлений среди существенно родохрозитовой породы. В последнем случае наблюдается неравномерное распределение окраски: центральные части обособлений имеют ярко-малиновый цвет, а периферия окрашена в бледные кремовые тона. Главным минералом здесь является пироксмангит. Родонит в основной массе агрегатов имеет подчиненное распространение, а в краевых наиболее мелкозернистых зонах его относительное количество возрастает. Встречаются и существенно родонитовые участки, имеющие светло-розовую окраску, мелкозернистую структуру, массивную текстуру. Второстепенными минералами родонит- и пироксмангитсодержащих парагенезисов являются родохрозит, кварц, фриделит, кумбсит и неотокит, в некоторых участках устанавливается тонкая вкрапленность барита.

Родохрозитовые агрегаты формируют мелкозернистые массы серого цвета, конкурирующие по распространенности с пироксеноидами. Обычно они формируют основу породы и содержат неправильные по форме выделения других минеральных агрегатов, но также могут входить в родонит-пироксмангитовые ассоциации в виде линз и изометричных обособлений. Характерными второстепенными минералами здесь являются пирит и алабандин, участками встречаются родонит и пироксмангит.

Халцедоновые агрегаты широко развиты в краевых частях залежи. Они представляют собой бледно-окрашенные в кремовых тонах скрытокристаллические образования, в состав которых могут входить отдельные зерна или агрегаты других порообразующих фаз.

Тефроит-аллеганитовые агрегаты имеют наиболее сложный минеральный состав и строение. Обычно они формируют небольшие (2—5 см) округлые обособления в родонит-пироксмангитовой породе, которые выделяются благодаря характерной бежевой окраске. Такие агрегаты имеют зональное строение. Их основная часть сложена фарфровидной массой, в которой диагностируются тефроит и аллеганит, а также примесь фриделита, родохрозита, суссексита, алабандина и аксессуарных спессартина и апатита. Эта зона занимает около 90 % площади обособлений, иногда в ней выделяются небольшие (1—5 мм) мономинеральные фриделитовые участки, отличающиеся темно-коричневым цветом и прозрачностью. Тефроит-аллеганитовая зона часто оконтуривается мономинеральной тефроитовой каймой пепельно-серого цвета. По границе тефроит-аллеганитовых и родонитсодержащих парагенезисов всегда присутствует маломощная (1—2 мм) фриделитовая оторочка, однако если тефроит-аллеганитовые агрегаты вмещает родохрозитовая порода, периферийные тефроитовая и фриделитовая зоны отсутствуют.

Из минералов, слагающих родонитовые породы, особого внимания заслуживают три редкие марганцевые фазы — фриделит, кумбсит и суссексит. Эти минералы типичны для метаморфизованных марганцевых месторождений, однако места их находок ограничиваются единицами-первыми десятками месторождений в мире.

Фриделит $Mn_8Si_6O_{15}(OH,Cl)_{10}$ — редкий слоистый силикат марганца из группы пиросмалита. В России фриделит установлен в породах Аршанского рудопоявления Присяянского марганценосного района, Верхнетышорского проявления родонита на Полярном Урале и в рудах Усинского месторождения; известна также находка «схожего с фриделитом» минерала на Уразовском месторождении на Южном Урале. К сожалению, исследователи данных пород аргументировали свои определения либо только результатами микрозондового анализа, либо только рентгенографическими данными. Поскольку известно структурное и химическое сходство фриделита с рядом слоистых силикатов марганца, таких как кариопилит, шалерит, бементит, пиросмалит и некоторые другие, для надежного обоснования таких находок требуется всестороннее их изучение. Наиболее полные описания приводятся для фриделита из месторождений Франклин и Стерлинг Майн (Нью Джерси, США), группы Калахари (ЮАР), Джумарт и Камыс (Казахстан), Лангбан (Швеция).

В образцах Силоваяхинского проявления фриделит имеет темный медово-коричневый цвет, в мономинеральных скоплениях полупрозрачен. Преимуще-

ственно фриделит встречается в составе тефроит-аллеганитовых агрегатов. В их центральной части минерал наблюдается в сростках с аллеганитом, тефроитом, суссекситом и родохрозитом, либо образует небольшие (до 3 мм) обособления изометричной или неправильной формы. В периферийной зоне данных агрегатов образуются фриделитовые оторочки, практически не содержащие других фаз. Обособления фриделита обычно содержат мелкие (до 0.1 мм) пойкилокристаллы спессартина. В родонитсодержащих парагенезисах тонкие вростки фриделита обнаруживаются в интерстициях между кристаллами пироксенонидов, реже встречаются небольшие (1—3 мм) линзочки этого минерала.

В шлифах в тонких войлокоподобных агрегатах фриделит бледно-желтый, а в более крупных (до 0.3 мм) сноповидных образованиях, сложенных тончайшими пластинчатыми индивидами, имеет коричнево-желтую окраску и неярко выраженный плеохроизм в этих тонах. Главные пики на рентгенограмме фриделита ($d, E/I_{отн}$): 11.3/15, 7.15/95, 3.59/77, 2.853/70, 2.546/100, 2.386/28, 2.108/32, 1.969/13, 1.730/15, 1.672/25, 1.631/20, 1.625/18. Микрозондовым анализом в составе минерала выявляется незначительная примесь железа (до 0.74 мас. % FeO). Содержание хлора изменяется в пределах 1.8—2.53 мас. %. Вариаций в составе фриделита из различных ассоциаций не установлено. Типичная эмпирическая формула минерала имеет вид: $Mn_{7.86}Fe_{0.11}(Si_{6.03}O_{15.03})(OH_{9.26}Cl_{0.74})$. *Кумбсит* $KMn_{13}(Si_{17}AlO_{42})(OH)_{14}$ — силикат марганца слоистой структуры из группы зуеманита — до недавнего времени был диагностирован на трех месторождениях мира: Уотсон Бич в Новой Зеландии, Морру-да Мина в Бразилии и Кожаевском на Южном Урале.

На Силоваяхинском проявлении кумбсит образует небольшие скопления мельчайших пластинчатых кристаллов в сростании с кварцем и родонитом. В образцах минерал имеет светлую зеленовато-желтую окраску. В шлифах кумбсит наблюдается в виде тончайших чешуек, размером 0.02—0.03 мм, образующих хаотичные массы или розетковидные сростки. Цвет минерала светло-бежевый с очень слабым плеохроизмом. Главные пики на рентгенограмме кумбсита ($d, E/I_{отн}$): 9.71/100, 4.857/30, 3.842/15, 3.697/13, 3.246/40, 2.860/5, 2.776/45, 2.546/50, 2.43/10, 2.346/7, 2.23/30, 2.030/7, 1.929/18, 1.683/5. Особенностью состава изученного минерала является повышенное содержание железа (11.74—13.05 мас. % FeO), превышающее установленные для кумбсита значения на 7—10 мас. %. В соответствии с этим отмечается пониженная концентрация марганца (28.83—30.06 мас. % MnO), концентрации остальных катионов типичны для кумбсита из других месторождений. Эмпирическая формула минерала имеет вид $K_{1.07}Mn_{8.96}Fe_{3.84}Mg_{0.66}(Al_{1.04}Si_{16.73}O_{42})(OH)_{14}$.

Суссексит $MnVO_2(OH)$ — редкий минерал из группы ссайбелиита, встречающийся в борсодержащих метаморфизованных Mn-Fe-Zn-месторождени-

ях. Известно около 20 мест находок минерала: в США, ЮАР, Намибии, Австралии, Северной Корее, Японии, Франции, Австрии, Италии, Швейцарии. На территории России суссексит обнаружен впервые.

В породах Силоваяхинского проявления суссексит установлен в центральных частях тефроит-аллеганитовых обособлений, где является характерным породообразующим минералом, ассоциирующим с тефроитом, аллеганитом, родохрозитом и фриделитом. Он формирует спутанно-волокнистые агрегаты с размером индивидов до 10 мкм (по удлинению) в тесных сростаниях с аллеганитом и тефроитом, поэтому макроскопически он не диагностируется. В единичных участках в шлифах установлены сростки более крупных (до 0.1 мм) игольчатых кристаллов, бесцветных, с высоким двупреломлением. Главные пики на рентгенограмме суссексита ($d, E/I_{\text{отн}}$): 6.41/100, 5.36/30, 3.97/30, 3.44/30, 3.12/35, 3.06/12, 2.90/30, 2.773/50, 2.736/40, 2.694/60, 2.68/10, 2.626/40, 2.490/50, 2.471/15, 2.413/25, 2.265/15, 2.132/15, 2.052/12, 1.981/7, 1.799/30, 1.746/10, 1.700/10, 1.651/12, 1.618/10. По данным микронзондового анализа для минерала свойственны незначительная примесь магния

и железа (до 0.63 мас. % FeO и 0.51 мас. % MgO). Содержания бора варьируют в диапазоне 35.93—39.04 мас. % B_2O_3 (некалиброванные значения). Эмпирическая формула минерала имеет вид: $Mn_{0.98}Fe_{0.01}Mg_{0.01}B_{1.04}O_{2.06}(OH)$.

Образцы родонитовых пород с редкими минералами марганца переданы в музей Института геологии Коми научного центра УрО РАН.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект 08-05-00415).

Литература

1. Старикова Е. В. Марганцевое оруденение в лемвинских фациях Пай-Хоя // Металлогения древних и современных океанов — 2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 86—90.
2. Старикова Е. В., Завилейский Д. И. Геологическая позиция и вещественный состав фаменских марганцевых руд лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловской группы) // Литология и полезные ископаемые, 2010. № 3. С. 1—18.
3. Юшкин Н. П., Кунц А. Ф., Тимонин Н. И. Минералогия Пай-Хоя. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 291 с.

САМОЦВЕТЫ ПАМИРА

А. Р. Файзиев, Н. Р. Астматов, С. А. Эльназаров

Институт геологии Академии наук Республики Таджикистан, Душанбе; faiziev38@mail.ru

Памир можно отнести к числу крупных в СНГ регионов с камнесамоцветной минерализацией. Проявления самоцветов на Памире весьма разнообразны. Здесь наряду с известными видами ювелирного сырья как рубин, сапфир, благородная шпинель, топаз, турмалин и др. встречаются нетрадиционные виды камнесамоцветной минерализации — скаполит, клиногумит, кордиерит. Их исследованием в разные годы занимались С. А. Ананьев, В. Д. Бессарабенко, Я. А. Гуревич, Е. А. Дмитриев, З. М. Геров, В. И. Киселев, А. В. Клишкин, С. И. Клунников, С. И. Коваленко, Е. Н. Курилин, А. Н. Лабунцов, А. К. Литвиненко, А. И. Попов, Л. Н. Россковский, С. В. Свирид, А. М. Скригитиль, К. А. Шамси-Заде и другие.

Проявления рубина и сапфира встречаются в докембрийской толще Юго-Западного Памира и в Музкол-Рангульском антиклинории (Восточный Памир). Последний представляет собой выступы докембрийского фундамента молодой складчатой области, активизированные в альпийскую эпоху. Проявления рубина и сапфира представлены метаморфогенными и контактово-метасоматическими образованиями. Метаморфогенные проявления в свою очередь бывают двух типов: проявления, расположенные в мраморах и проявления, приуроченные к гнейсам и кристаллическим сланцам. Проявления рубина, локали-

зованные в мраморах — кальцитовых, кальцит-доломитовых, доломитовых (Зирпарчев на Юго-Западном Памире, Снежное и Трика в Музкол-Рангульском антиклинории) имеют наиболее важное практическое значение. Факторами, контролирующими развитие рубиновой минерализации, являются: уровень метаморфизма терригенно-карбонатных пород, соответствующий Т-Р условиям дистен-гнейсовой и дистен-сланцевой фаций; значительная мощность (первые сотни метров) мраморных горизонтов; высокоглиноземистый состав вмещающих мраморы гнейсов и кристаллических сланцев. Выделяется два морфогенетических подтипа рубиновой минерализации в мраморах: собственно метаморфогенный и метаморфогенно-метасоматический. Первый подтип представлен рассеянной минерализацией в мраморах. Хотя здесь содержание рубина незначительное и кристаллы мелкие, но ювелирное качество их высокое. Второй подтип представлен концентрированной минерализацией и характеризуется крупными размерами кристаллов, но менее высоки их ювелирные качества. Индикаторными минералами рубиновой минерализации в мраморах являются фуксит, хромовый мусковит, флогопит, паргасит, желтый и зеленый турмалин, а также хромсодержащие разновидности флогопита и амфибола. Рубин в продуктивных пластах образует

рассеянную вкрапленность размером от 0.1 до 5 см и кристаллы. Выделения рубина изометрического облика, а кристаллы от коротко- до длинно-призматического. Нередко встречаются сростки нескольких кристаллов. Кристаллы различной величины. Отдельные кристаллы достигают 10—15 см в длину и 4—6 см в поперечнике. Кстати, на месторождении Снежное было найдено два уникальных кристалла рубина весом свыше 2 кг. Изредка попадаются кристаллы, совершенно прозрачные и без трещин. Цвет минерала в основном красный и малиновый. Но отмечается и непрозрачный буроватый, а также розовый, розово-красный, лиловый, изредка синей разности. Некоторые, особенно мелкие выделения, имеют цвет лучших сортов рубина типа “голубиная кровь”. Проявления рубина и сапфира в гнейсах и кристаллических сланцах (Гнейсовое, Сапфировое) тяготеют к высокоглиноземистым, но сравнительно обедненным кремнеземом разностям пород. Причем корунд обычно кристаллизуется в полевошпатовых стяжениях. Метаморфизм пород соответствует дистен-гнейсовой фации. Минералогическими показателями корундосности пород являются рутил, биотит, хромовый мусковит, графит. В проявлениях этого подтипа корунд образует идиоморфные кристаллы, достигающие 10 см в длину и 2-3 см в поперечнике. Цвет кристаллов синий и лиловый, изредка ярко-красный. Встречаются кристаллы и с зональным распределением окраски: в центре синеватая, а по краям красная. Контактново-метасоматический тип проявлений благородного корунда представлен на Памире десилицированными пегматитами — корундовыми плагиоклазитами с сапфиром и сапфировидным корундом, которые распространены в долинах рек Стаж, Авдж, Сумджин, Гондарв (Юго-Западный Памир). Они образуют секущие тела в форстеритовых и магнетитовых мраморах, мощность которых колеблется от 0.2 до 20 м, при длине до 120 м. Сопутствующие минералы: дравит, флогопит, корунд, тремолит.

Благородная шпинель. Проявления благородной шпинели широко распространены на Юго-Западном Памире (Кухилал, Гондарв, Сумджин, Ямчун, Худукс и др.). Среди них месторождение Кухилал является более крупным не только на Памире, но и во всем Памиро-Гиндукушском регионе. Здесь благородная шпинель под названием “бадахшанский лал” известна с глубокой древности и эксплуатировалась, начиная с VII века. Благородная шпинель на месторождении встречается в шпинель-форстеритовых скарнах, локализованных среди магнетитовых мраморов. Распространена она в скарнах неравномерно, со средним содержанием 2—5 %. Большой частью шпинель находится в виде включений в форстерите. Минерал встречается в основном в виде зерен неправильной формы, реже кристаллов. Кристаллы шпинели обычно плохо оформлены. Наблюдаются выделения изометричной, таблитчатой, пластинчатой формы. Правильные хорошо ограненные кристаллы сравнительно редки и имеют форму октаэдра. Размеры

зерен и кристаллов колеблются от долей мм до 15—20 см. Самый крупный кристалл, обнаруженный на месторождении имел размеры 15×17×20 см и весил 5880 г. Цвет шпинели розовый различной густоты, фиолетовый, розово-красный. Обычно зерна и кристаллы шпинели трещиноваты. Прозрачные ювелирные разности розовато-красного цвета — благородная шпинель встречается в участках шпинель-форстеритовых агрегатов, претерпевших интенсивную позднюю серпентинизацию. Вокруг зерен шпинели при этом возникают келефитовые оболочки из серпентина, манассеита и хлорита, которые предохраняют кристаллы и зерна шпинели от тектонических воздействий. Эти агрегаты, названные в древности “магалами” являются основным источником ювелирного сырья.

Топаз найден на территории Восточного Памира. В пегматитах Музкол-Рангульского самоцветного района выявлены прекрасно образованные кристаллы топаза разнообразной формы и цвета. Особенно значительные содержания топазового камнесамоцветного сырья обнаружены в пегматитовых проявлениях Мика, Амазонитовый и Пегматит-3. В миаролах пегматита Мика с ювелирным турмалином выявлены короткопризматические кристаллы топаза бледно-желтого, редко бледно-голубого цвета. Размер кристаллов колеблется в основном от 2 до 4 см по длинной оси. Однако встречаются и более крупные кристаллы топаза размером до 8 см в длину и 4 см в поперечнике. В пегматитовом проявлении Амазонитовый кристаллы топаза ювелирного качества найдены в полостях, развитых в зоне крупноблочного пегматита. Кристаллы короткопризматические, иногда конвертообразные с максимальным размером 10 см в длину и 6 см в поперечнике. Цвет топаза чайный, иногда с бледно-голубыми зонами. Из полостей проявления Пегматит-3 были извлечены великолепно образованные кристаллы топаза насыщенного золотисто-желтого цвета. Размеры кристаллов обычно небольшие и достигают 9 см в длину и 3 см в сечении. Вес кристаллов не превышает 200 г. Встречаются совершенно прозрачные кристаллы. Кристаллы длиннопризматические. Бездефектными обычно являются небольшие кристаллы, размер которых составляет 4×1.5×1.5 см.

Турмалин. Прозрачные турмалины ювелирного качества найдены на Памире в Музкол-Рангульском антиклинории и на Юго-Западном Памире. В Музкол-Рангульском антиклинории пегматиты с ювелирным турмалином залегают в экзоконтакте массива лейкократовых двуслюдяных гранитов среди разнообразных пород (гнейсов, кристаллических сланцев, кварцитов, песчаников, мраморов), метаморфизированных в условиях дистен-гнейсовой и дистен-сланцевой фаций. В пегматитах ювелирный турмалин находится в полостях-миаролях совместно с морионом и топазом. Наибольшее количество этого минерала содержится в проявлениях Мика, Полихромная и Дорожная. В проявлении Мика цвет крис-

таллов ювелирного турмалина полихромный и розовый. Первый достигает размера 10×3 см. Габитус кристаллов длиннопризматический, окраска, которая распределена зонально, разнообразная: зеленая разных оттенков, синяя, розовая, винно-желтая. Розовые рубеллиты более прозрачны. Размер кристаллов от 0.2 до 1.5 см в диаметре и редко достигает 5-6 см в длину. Кристаллы также длиннопризматические, а окраска их розовая различной густоты, иногда розово-красная. Пегматитовая жила Дорожная характеризуется наличием крупных полупрозрачных кристаллов фиолетового цвета диаметром до 17 см в длину и 7 см в поперечнике. На Юго-Западном Памире кристаллы ювелирного турмалина обнаружены в миароловых пустотах пегматитовых жил. Наибольшее количество турмалина ювелирного качества обнаружено в пегматитах проявления Вез-дара, локализованного в гранат-биотитовых гнейсах докембрийской кристаллической толщи. Кристаллы короткопризматические с размерами от 0.5×1.0 до 3.5×7.0 см. Цвет прозрачных разновидностей кристаллов зеленый различных оттенков, желто-зеленый, винно-желтый с переходом в розовый. В пегматитах Юго-Западного Памира, залегающих в магнетитовых мраморах, известны также очень красивые полупрозрачные и прозрачные кристаллы медово-желтого дравита (Кухилал, Сумджин, Гондарв и др.). Здесь длиннопризматические кристаллы достигают длины до 20 см, а короткопризматические и изометрические — 0.5—3.0 см в поперечнике.

Скаполит ювелирного качества впервые в бывшем СССР (ныне СНГ) был обнаружен сотрудником Института геологии АН Таджикистана Э. А. Дмитриевым на месторождении Кукурт. Это месторождение расположено в восточной части Музкол-Рангульского антиклинория (Восточный Памир) и локализовано среди скаполитсодержащих гнейсов и кристаллических сланцев позднепротерозойского возраста. Скаполитовые тела концентрируются в виде штокверка на площади 500×150 м, вытянутого в плане в северо-восточном направлении. Морфология тел весьма причудливая, длина по простиранию колеблется от 2 до 5 м, редко достигает 8 м при мощности от 0.1 до 1.0 м. Считается, что формирование ювелирного скаполита связано с явлениями переотложения минерала в полостях трещин в процессе выщелачивания скаполитсодержащих вмещающих пород. Кристаллы скаполита обычно хорошо образованы, размером от 0.3 до 3 см по длинной оси. Встречаются также кристаллы почти изометрической формы до 3 см в поперечнике. Цвет ювелирного скаполита розовый, сиреневый, фиолетовый, медово-желтый. Отмечаются и совершенно бесцветные разновидности. Фиолетовый или сиреневый скаполит иногда бывает с эффектом “ко-

шачьего глаза”. Следует отметить, что ювелирный скаполит обнаружен и в полостях выщелачивания пегматитовых жил Музкол-Рангульского антиклинория. Скаполит здесь длинностолбчатый, прозрачный сиреневого цвета. Но в данном типе запасы ограночного сырья незначительные.

Благородный клиногумит. Основным объектом благородного клиногумита на Памире является месторождение Кухилал. Он находится в тесной ассоциации с благородной шпинелью. Также встречается в форстеритовых скарнах, в которых распределен неравномерно. Выделяется два типа клиногумитовой минерализации: вкрапленный и блоковый. Первый тип имеет широкое распространение на месторождении, но характеризуется бедным содержанием ювелирного сырья. Блоковый тип находится в виде крупных гигантокристаллических обособлений, спорадически встречающихся в скарновой массе. Этот тип минерализации является основным источником прозрачного клиногумита ювелирного качества на месторождении. Клиногумит большей частью не имеет кристаллографических очертаний. Редко встречающиеся кристаллы изометричны с большим количеством граней. Размеры его выделений от долей мм до 5—6 см в поперечнике. Редкие его обособления достигают 8×10 и более см. Выделения минерала обычно трещиноваты и кондиционное сырье составляет незначительную часть клиногумита-минерала. Цвет клиногумита медово-желтый, светло-желтый, реже оранжевый и коричневатожелтый. Он представляет собой хорошее сырье для огранки. Благородный клиногумит имеет большую ценность не только вследствие своей красоты, но и в связи с исключительно большой редкостью.

Кордиерит. На Восточном Памире известны несколько проявлений кордиерита ювелирного и коллекционного качества. Наиболее крупные из них обнаружены на правом берегу р. Зорбурулюк (в среднем его течении) на обоих берегах р. Джалан и на правом берегу р. Сасыксу. Эти проявления в большинстве своем сосредоточены в кордиерит-биотитовых сланцах, подвергшихся метаморфизму в условиях амфиболитовой фации, в которых наблюдаются многочисленные желваки, а также жилы и линзы кордиерита, содержащего также кварц, плагиоклаз и биотит. В кордиерит-биотитовых сланцах и гнейсах встречаются также жедриты с кордиеритом, которые образуют пластовые тела линзовидной формы мощностью от 0.5 до 10 м при протяженности от 5 до 50 м. Ювелирный кордиерит образует, как правило, небольшие участки в пределах крупных желваков или отдельные выделения, целиком представленные ювелирной разновидностью. Окраска ювелирного кордиерита от бледно-голубого до сине-фиолетового.

ОБЛИЦОВОЧНЫЕ КАМНИ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

М. И. Фомин

Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zav_miggg@ugtu.net

Камню принадлежит большая роль в истории материальной культуры. Кремень, обсидиан, нефрит, яшма были первым оружием и инструментом древнего человека. Первые жилища – пещеры природного происхождения или вырубленные человеком, а позднее строение и храмы, соборы, дворцы, мостовые, скульптуры, памятники, сувениры были сотворены из природного камня.

Расцвет использования природного камня в мире приходится на 19 и 20 века. В Советское время в СССР широко использовался строительный и облицовочный гранит, мрамор, кварцит, диабаз, доломит, известняк и др. Была развита целая индустрия по добыче, обработке и использованию природного камня. Выпускалась популярная и специализированная литература, посвященная облицовочному камню, оборудованию по добыче и переработке.

Однако по известным экономическим причинам с 90-х годов прошлого столетия и по сей день в России очень мало используется природный камень в облицовке. Зато сильно развилась индустрия использования в ритуальных услугах.

На смену пришли искусственные строительные и облицовочные материалы: кирпич, пеноблоки, ке-

рамогранит, мраморная крошка и пудра. Эти материалы дешевле природных, они эстетичны и порой ярче и краше природных, но они не долговечны и экологически не всегда безопасны.

В Республике Коми достаточно проявлений и месторождения облицовочного камня, который можно добывать попутно в небольших объемах, изготавливать облицовочную плитку, сувениры и поделки, дополняя при этом ассортимент всевозможной керамики.

Строматолитовые известняки с хорошей расцветкой от темно-серой со стволовыми строматолитами до темно-коричневой с рифовым строматолитом широко распространены на среднем Тимане, а строматолитовые доломиты, известняки на Южном Тимане.

Так на Бельгопском месторождении, расположенном в 3 км к северу-западу от пос. Дежнево, они образуют прослои до 1 м, имеют брекчиевидную и пятнистую структуру, известняки содержат включения фауны кораллов, строматопор, водорослей, либо целиком сложены водорослями.

Доломиты строматолитовые широко развиты на р. Белой, притоке р. Рочуги, в 3 км выше устья. На темном фоне доломитов здесь отмечаются серые и

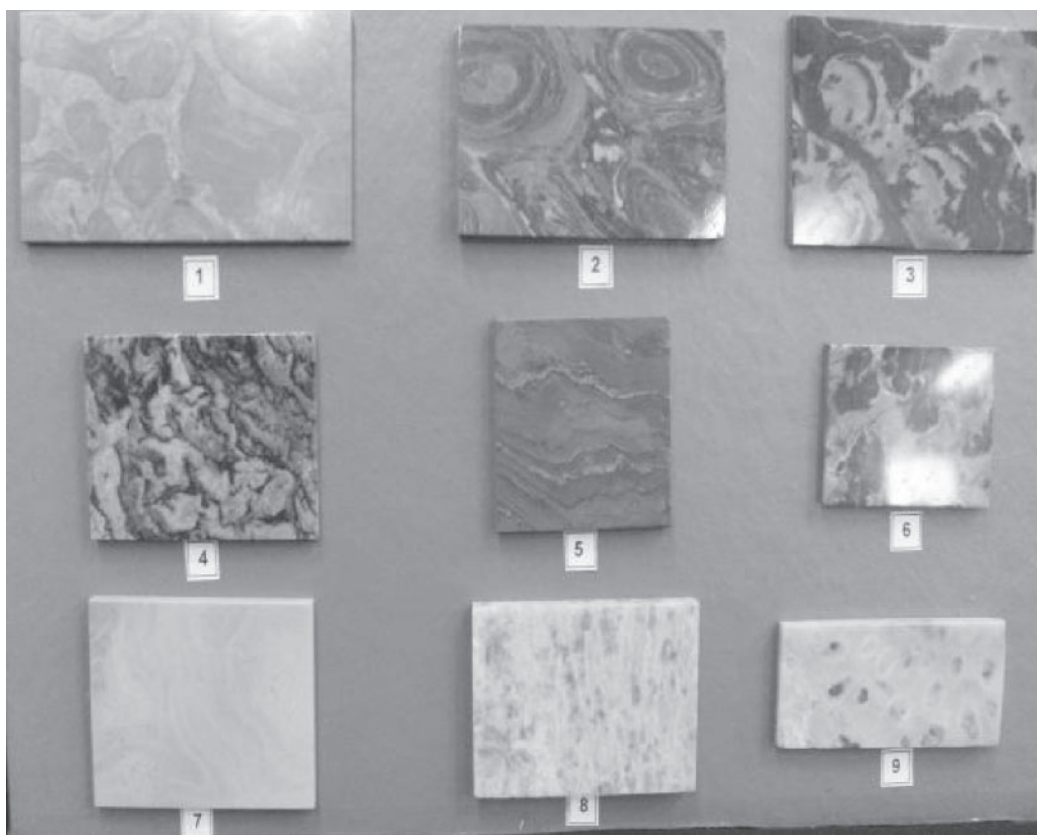


Рис. 1. Облицовочные камни Южного и Среднего Тимана.

Строматолиты (1—3); доломиты (4—6); известняк строматопоровый (7); гипс розовый (8); кораллы (9)

белые полосы строматолитовых построек. Рисунок параллельно-волокнистый и кольцевой.

Доломиты строматолитовые Чинья-Ворыкского месторождения находятся в 5 км к северу от ст. Чинья-Ворык в действующем карьере по добыче щебня.

Доломиты, строматолитовые известняки светло-серые, серовато-зеленые, розовые, полосчатые, крепкие залегают в виде пластообразующих залежей мощностью 25—50 м, подстилая рудную пачку бокситовых месторождения на Верхнешугорском месторождении бокситов, расположенном в 4 км от пос. Тиман по аз. 345°. Добыча их возможна попутно с бокситом. Могут представлять интерес как сырье для производства поделочных и облицовочных материалов после проведения детальных ревизионных работ с необходимыми исследованиями свойств камня.

Известняки кремненные выявлены в пределах Вяткинского, Лобазовского, Посадского проявления, расположенных на р. Печорская Пижма в районе д. Левкинская. Известняки с прослоями кремней развиты на Верхнее-Нерицком проявлении в 39 км от д. Скитская.

Декоративность этих известняков достигается за счет включений обломков аммонитов, кораллов. Окраска их белая, голубовато-серая. Рисунок известняков Лобазовского проявления концентрически зональ-

ный. Встречаются одиночные кораллы с четким рисунком скелета.

Строматолитовые и полосчатые хемогенные известняки и доломиты Бобровско-Ворыквинских проявлений характеризуются светлыми (до белых) пятнами и частыми полосками на темно-сером фоне породы.

Декоративный интерес так же представляют гравелиты, которые представлены в виде глыб пород аныюгской свиты в долине р. Визинга, в 6 км от ее устья, а также по долинам рр. Мезень и Ворыкви, в 21 км от устья р. Пузла.

На 13 км автодороги Ухта-Ярега в пласте синих девонских глин довольно часто встречаются конкреции и секрции, заполненные кальцитом белого, бурого, желтого цвета. В среде таких конкреций часто присутствует пиритовая оторочка. Размер конкреций колеблется от 10—15 до 20—25 см в диаметре. Форма их шарообразная или лепешкообразная.

На Приполярной Урале в бассейне р. Кожим известны довольно крупные проявления и месторождения пестроцветных мраморов, параллельно-полосчатых кварцитов, фельзитов (яшмоидов).

В районе верховьев рр. Косью, Парнука, Б. Патока, Вангыра распространены серпентиниты и офиокальциты. Серпентиниты тонкозернистые от смежно-белых до бледно-зеленых с присутствием розоватого, желтого оттенков. Реже встречаются просвечивающие и темно-зеленые, которые применяются в ювелирном-поделочном деле.

В учебном Геологическом музее им. А. Я. Кремса при кафедре МиГГ УГТУ представлены все вышеперечисленные разновидности облицовочного камня.

К стендовому докладу прилагаются шлифованные образцы в виде облицовочных плиток (рис. 1), а также дипломная работа студентки МИГ-02 Дьячковой В. В. в виде макета камина (рис. 2), в которой использованы облицовочные камни Республики Коми.

Литература

1. Валигуров В. А. Месторождения и проявления камнесамоцветного сырья на территории деятельности Ухтинской ГРЭ. Ухта: Фонды УГРЭ, 1989. 130 с.
2. Фишман А. М. Самоцветы севера Урала и Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 169 с.
3. Кочетков О. С., Плякин А. М. Геология и экономика минерального сырья Тимано-Печорского региона. Ленинград, 1989. 143 с.



Рис. 2. Макет камина.

Дипломная работа студентки гр. МиГ-02 Дьячковой В. В.
Руководитель Фомин М. И.

ПРОЕКТ МУЗЕЙНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ «ГЕОМАТЕРИАЛЫ»

П. П. Юхтанов, Л. Р. Жганова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; yukhtanov@geo.komisc.ru

Для того чтобы **природный камень** стал материалом, пригодным для использования в человеческой деятельности — технике, промышленности, строительстве или искусстве, необходим целый ряд процедур, которые проводят специалисты геологи, минералоги, петрографы, литологи, горняки, технологи обогатители, материаловеды.

1. Первая процедура это проведение **диагностики** камня и определение его распространенности на данном участке земной коры. Земная кора, поверхность Земли сложены минералами и горными породами, жидкостями (вода, углеводороды) и газами. В ходе изучения геологического строения земной коры — **геологического картирования** выясняется, какими **горными породами и минералами** сложены те или иные участки.

2. Вторая процедура — это оценка практической, утилитарной ценности горной породы или минерала. В результате **поисково-оценочных работ** тот или иной минерал или горная порода, которые оказываются потенциально пригодными для использования, приобретают качества **полезного ископаемого**.

3. **Геолого-разведочные работы** позволяют оконтурить (геометризовать) участки недр с полезным ископаемым и объемы **минерального сырья**, которые экономически и геологически целесообразно извлекать.

4. В результате **горно-добычных работ** минеральное сырье оказывается извлеченным из земных недр и становится доступным для следующей процедуры.

5. Все без исключения виды минерального сырья подвергаются процедуре **обогащения**, в процессе которого природный камень становится **материалом*** для производства тех или иных изделий. Самый простейший прием обогащения — это ручная разборка, в процессе которой визуально отбираются (выкалываются, выпиливаются и т. д.) куски породы или минерала, соответствующие определенным техническим условиям.

В идеале обогащенный природный материал должен соответствовать по качеству, по своим физическим свойствам техническим требованиям независимо от месторождения, т. е. от геологических условий образования. На практике стандартизации природного технического сырья удается добиться далеко не всегда. Во многих случаях стандарты на природные технические материалы являются своеобразным компромиссом между требованиями материалове-

двов и реальными свойствами природных минералов или горных пород. В ряде случаев ТУ разрабатывается на природно-промышленные или природно-технологические типы полезного ископаемого, представляющие собой, как правило, высококачественное сырье определенного генетического типа или даже определенного месторождения специализированное для использования в узкой технической области.

Максимальная стандартизация физико-химических, технических и технологических свойств каменного материала происходит при «одомашнивании» минерального сырья, то есть при искусственном производстве минералов и горных пород, используемых в технике. В XX столетии достигнуты большие успехи по замене природного сырья на синтетическое. Яркий пример: отпала необходимость в природном пьезокварце. Успехи в синтезе корунда и алмаза привели к тому, что промышленность отказалась от многих природных видов абразивов; практически полностью природные пигменты заменены синтетическими, в значительных количествах производится синтетический исландский шпат для оптики, синтезированы многие цветные камни — сапфир, рубин, изумруд, аметист, турмалин, гранат, шпинели, алмаз и т. д. В промышленных масштабах производится несколько сотен синтетических аналогов минералов и горных пород. Их достоинство заключается в дешевизне, но самое главное — синтез природного сырья позволяет с большой точностью «подгонять» свойства материала под требования технологов и не только по составу и физическим свойствам, но даже по форме.

Музеи геолого-минералогического профиля обязательно имеют коллекции и экспозиции минералов и горных пород, кроме того во многих музеях в экспозициях представлены и обогащенное сырье, и конечные изделия из камня используемые в технике. Однако, не доводилось видеть экспозиций наглядно представляющих публике все этапы процесса превращения природного камня в техническое изделие или деталь, которую можно использовать в приборах, в технике, именно поэтому возник проект «Геоматериалы».

В геологическом музее им. А. А. Чернова с природным (необработанным) камнем можно познакомиться в минералогической, литологической, петрографической экспозициях; частично или полностью обогащенное сырье — в экспозиции полезные ископаемые; полуфабрикаты или изделия — в различных экспозициях, в том числе и среди цветных камней.

***Материаловедение** — междисциплинарный раздел науки, изучающий изменения свойств материалов, как в твердом, так и в жидком состоянии в зависимости от воздействующих факторов. **Материал** — это вещество обладающее определенным составом, структурой и свойствами, предназначенный для выполнения определенных функций в технике, строительстве и т. д.

На примерах некоторых минералов и пород попытаемся виртуально объединить образцы из тематически различных коллекций в технологическую цепочку.

Флюорит.

— В фондах музея хранятся коллекции образцов флюорита с месторождений Амдерма и Буредан, с Новой Земли и из-за Забайкалья, а также из гидротермальных месторождений Болгарии переданные в музей Н. П. Юшкиным, Г. А. Марковой и А. Ф. Кунцем, Ю. В. Глуховым. В зале «Полезные ископаемые» выставлены крупные штуфы жильного и образцы кристаллов флюорита. Природный флюорит музейной коллекции разнообразен по внешнему виду окраске, морфологии, химическому составу и минеральным ассоциациям. Коллекцию Института геологии отличает то, что здесь собран флюорит из различных регионов определенного технологического типа — оптический флюорит с пропусканием в широком спектральном диапазоне.

— В фондах имеется в разной степени обогащенный флюорит с Амдерминского и Буреданского месторождений: кусковой — прошедший ручное обогащение (кол. № 164); крупка — рафинированный флюорит, подвергнутый механическому и термодроблению, очистке в соляной и плавиковых кислотах (кол. № 804).

— На стенде «Оптическое сырье» выставлены изделия из флюорита: линзы, использующиеся в приборах ночного видения и в суперчувствительных спектроскопических приборах. В залах «Самоцветы» и «Ноев Ковчег» флюорит представлен в изделиях камнерезов и ювелиров: фигурки разных животных, женские украшения (кол. 140).

— В экспозиции, посвященной искусственным минералам демонстрируются монокристаллы фтористого кальция бордового, зеленого, сиреневого и серого цветов, выращенные методом Стокбергера-Степанова из флюорита месторождения Палат Болгарии.

Кварц. Горный хрусталь.

— В фондах музея имеются представительные коллекции кварца — горного хрусталя со всех месторождений и проявлений пьезооптического кварца Приполярноуральской хрусталеносной провинции. Кристаллы кварца в экспозициях музея представлены многими минералогическими и кристаллографическими разновидностями: горный хрусталь, цитрин, дымчатый кварц, аметист, разнообразные кварцы-волосатики, скрученный кварц и т. д. Сильное впечатление на посетителей музея производят крупные друзы с совершенными кристаллами горного хрусталя и кристалл-гигант «Витязь», вес которого 1160 кг. Выставочные и фондовые коллекции друз и кристаллов горного хрусталя (№ 530, 535, 565, 462, 475) сформировались в результате многолетних экспедиционных исследований В. В. Буканова, П. П. Юхтанова, С. К. Кузнецова, а также приобретения коллекционного материала в Кожимской и Полярноуральской ГРЭ (А. И. Чумакова).

— В экспозиции «Оптическое сырье» имеется образец так называемого «моноблока». Это выколота из кристалла кварца бездефектная область, не содержащая трещин, газовой-жидких и твердых включений, без двойников и других дефектов. Обогащение пьезосырья исключительно ручная работа. Выход моноблоков из природного кварцевого кристаллосырья редко превышает 1-2 %. Моноблок — это полуфабрикат для изготовления пьезоэлементов.

— Рядом с моноблоком находятся небольшие детали — кварцевые резонаторы, основным рабочим элементом которых является пьезокварцевая пластина или стержень напыленные серебром. Кварцевые резонаторы извлеченная из старых измерительных приборов и подарены музею инженерной группой института.

— Здесь же выставлены кристаллы синтетического кварца. Бесцветный кристалл — для пьезоизделий. Цветные разновидности кварца (они выставлены в зале «Цветные камни» — цитрин, голубой, зеленый, аметист, аметрин — для ювелирных изделий (кол. № 620).

Жильный кварц.

— Природный кварц очень разнообразен. Одна из его разновидностей жильный кварц, представляющий собой агрегат зерен кварца, т. е. мономинеральную горную породу. Жильный кварц важное сырье для получения кварцевого стекла для оптики, электроники, химических технологий и т. д. В фондах музея имеется несколько коллекций жильного кварца из разных месторождений Приполярного Урала (кол. № 126, 127, 128, 130; автор С. К. Кузнецов).

— В экспозиции «Оптическое сырье» выставлены образцы жильного кварца и кусковой обогащенный жильный кварц нескольких сортов: для шихты в синтезе синтетических кристаллов кварца, для плавки кварцевого стекла (кол. № 91).

— В экспозиции представлены изделия из плавленного кварца: оптические трубы.

Битуминозный песчаник.

— В среднем течении р. Печора, на левом берегу находится Войкое месторождение точильного камня. Полезное ископаемое представлено насыщенными битумом кварцевыми песчаниками ранневизейского возраста (C_1). Разрез представлен в литологической коллекции Н. Н. Рябкиной. Битуминозный песчаник, демонстрируется среди экспонатов осадочной формации севера Предуральского прогиба (зал «Литология»).

— В зале «Полезные ископаемые» в разделе, посвященном абразивным материалам, выставлены заготовки точильных кругов и точильных камней (образцы И. Н. Бурцева).

Базальт.

— На Среднем и Северном Тимане находится самый большой в Европе базальтовый покров, с которым связаны известные на весь мир агатовые секреции. Базальты и агаты представлены образцами Б. А. Малькова, Е. В. Колониченко и Б. А. Осташенко. Агаты являются коллекционным, ювелирным и

техническим сырьем ими богато украшен зал цветные камни. Базальты — выставлены в зале «Петрография».

— Сами базальты также являются полезным ископаемым. Это сырье для каменного литья. В республике освоено получение базальтового супертонкого волокна (БТСВ) двух разновидностей, которые представлены в кол. № 620. В коллекции имеются образцы теплоизоляционного и звукопоглощающего материала из супертонкого базальтового волокна, а также образцы базальтового теплоизоляционного мата в обкладке стекло-, базальтовой или крем-

неземной тканью и образец звукопоглощающего мата. Отличительной особенностью БТСВ от минеральной и стекловаты и асбестов является его неконцерогенность.

По разработанной схеме можно проиллюстрировать технологию превращения природного камня в технические материалы исландского шпата, слюды, гипса, асбеста, барита, граната, галита и др.

На наш взгляд, экспозиция «Геоматериалы» будет нести значительный дидактический потенциал как для интересующихся геологией, так и для посетителей имеющих интересы в технической области.

Авторский указатель

Альпиев Е. А.	137	Клименко А. П.	80	Ракин В. И.	172
Ананьева Л. Г.	39	Козырева И. В.	82	Репина С. А.	107
Ануфриева С. И.	31	Кокин А. В.	110	Рогожин А. А.	31
Анциферова А. А.	39	Колядин А. В.	26	Рябинкин С. В.	195
Астахова И. С.	199	Коровкин М. В.	39		
Астматов Н. Р.	207	Котов А. А.	26, 28	Садовникова А. О.	100
Асхабов А. М.	8, 158	Котова Е. Н.	84	Секушин Н. А.	68
Ахмедов Х. А.	16	Котова О. Б.	193	Силаев В. И.	110, 185
		Кочергин А. В.	32	Сметанников А. Ф.	115
Бейсеев А. О.	137	Кривошапкин П. В.	87, 98	Соболева А. А.	121
Бейсеев О. Б.	137	Кривошапкина Е. Ф.	87, 98	Сокерина Н. В.	173
Богут Е. С.	183	Кузнецов Д. С.	29, 91	Сорока Е. И.	178
Брик А. Б.	10, 70, 80	Кузнецов С. К.	29, 89, 163	Старикова Е. В.	181, 203
Бурдельная Н. С.	126	Кучеровский П. Г.	151	Столыпко А. Л.	14
Бушнев Д. А.	126			Сторожук А. В.	80
		Лебедев А. С.	107	Сухарев А. Е.	26, 185
Варламов Д. А.	48, 55, 62, 121	Лопатин О. Н.	93		
Виноградов С. Н.	26	Лукьянова Л. И.	149	Тарбаев М. Б.	28
Вирт Р.	185	Лютюев В. П.	44, 102, 110, 128	Тихомирова В. Д.	119
Власов И. Д.	126			Туренок О. Ч.	74
Войтеховский Ю. Л.	40, 42, 44	Майорова Т. П.	163		
		Макеев Б. А.	48, 55, 62	Файзиев А. Р.	205
Генералов В. И.	170	Мальков Б. А.	153, 156, 158	Федоренко Ю. Г.	74
Глухов Ю. В.	48, 55, 62	Мартинс М.	185	Филатов Д. Г.	98
Голдин Б. А.	68, 94	Мзюков Е. Г.	70	Филиппов В. Н.	48, 55, 62, 84, 94, 102, 110, 115, 119, 163, 166, 185
Горбач В. А.	100	Минькин К. М.	151	Фомин М. И.	208
Грановская Н. В.	32	Мухамеджанова Д. В.	72		
Грасс В. Э.	68			Хабибуллаева Г. Р.	16, 72
		Надуткин А. В.	94	Хазов А. Ф.	188
Дудченко Н. А.	70	Назарова Л. Ю.	94	Хайбуллин Р. И.	93
Дунин-Барковская Э. А.	16, 72	Насыров Р. Ш.	107	Холопова А. Л.	156
Дяченко Е. В.	74	Нерадовский Ю. Н.	42		
		Николаев А. Г.	93	Чернявский А. В.	44
Ефанова Л. И.	97	Никулова Н. Ю.	97, 166, 168	Чурин Е. И.	131
Жданова Л. Р.	201, 210				
		Ожогина Е. Г.	31	Шайбеков Р. И.	124
Задвернюк Г. П.	74	Озерова Э. Н.	119	Шанина С. Н.	84, 115, 173
Зинчук М. Н.	146	Онищенко С. А.	121	Швецова И. В.	82, 97
Зинчук Н. Н.	142, 144, 146			Шеманина Е. И.	149
Зубаха С. В.	100	Петраков А. П.	98	Шилов С. В.	98
		Петровский В. А.	26, 28, 185	Шумилова Т. Г.	149
Игнатова А. М.	131	Пискунова Н. Н.	110	Шунина Е. В.	100
Иевлев А. А.	76	Плоскова С. И.	202		
Иоспа А. В.	78	Попов А. Г.	14	Щербаков Э. С.	20, 24
Исаенко С. И.	48, 55, 62, 149	Попов Е. Л.	16		
		Потапов В. В.	100	Эльназаров С. А.	205
Калиниченко А. М.	80	Потапов И. Л.	170		
Калиниченко Е. А.	80	Потапов С. С.	102, 131	Юхтанов П. П.	210
Каменцев Л. И.	183	Прачковская Ю. В.	70	Юшкин Н. П.	7, 128
Кашкимбаев К. К.	137	Пшеничкин А. Я.	18		
Киселева Д. В.	110	Пыстин А. М.	170		
Кисин А. Ю.	12	Пыстина Ю. И.	170		

Содержание

Поля охвата современного геоматериаловедения; теоретические, методические, ресурсные и технологические проблемы	
Геоматериалы, минералогическое геоматериаловедение, ресурсные и технологические проблемы <i>Н. П. Юшкин</i>	7
От производства материалов на основе опыта к созданию материалов на основе знаний <i>А. М. Асхабов</i>	8
Магнитные биоминералы, локализованные в тканях мозга, и их синтетические аналоги <i>А. Б. Брик</i>	10
Структурный контроль Светлинского пегматитового поля <i>А. Ю. Кисин</i>	12
Влияние коллоидных примесей на ядерный акустический резонанс в кристалле синего галита <i>А. Г. Попов, А. Л. Столышко</i>	14
Новые подходы в изучении технологической минералогии и обогатимости золото-серебро-колчеданно-полиметаллической руды месторождения Чинарсай (Узбекистан) <i>Е. Л. Попов, Х. А. Ахмедов, Э. А. Дунин-Барковская, Г. Р. Хабибуллаева</i>	16
Образование наночастиц самородных металлов в минералах в результате естественного распада изотопов элементов (на примере элементов платиновой группы) <i>А. Я. Пшеничкин</i>	18
О результатах изучения россыпи Ичетью с помощью разных методов обработки минералогической информации <i>Э. С. Щербаков</i>	20
Конусы выноса в терригенных толщах фанерозоя Тимано-Уральского региона и связанные с ними полезные ископаемые <i>Э. С. Щербаков</i>	24
Разработка технологий синтеза монокристаллов, различных композитных материалов и устройств для медико-экологических и технических целей на основе микро-, наноалмазного сырья Попигайской астроблемы (инновационный проект) <i>В. А. Петровский, С. Н. Виноградов, А. В. Колядин, А. Е. Сухарев, А. А. Котов</i>	26
Микро- и наноминерализация в россыпных и рудно-россыпных объектах России <i>А. А. Котов, М. Б. Тарбаев, В. А. Петровский</i>	28
Особенности рынка высококачественного кварцевого сырья и ресурсный потенциал Приполярноуральской провинции <i>Д. С. Кузнецов, С. К. Кузнецов</i>	29
Минералого-технологические особенности шунгитового сырья, определяющие выбор эффективных направлений создания новых материалов <i>С. И. Ануфриева, Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин</i>	31
Минералогические основы технологических свойств железистоокисных пигментов Зигазино-Комаровского рудного района <i>А. В. Кочергин, Н. В. Грановская</i>	32
Минералы, горные породы и природные углеводороды как геоматериалы для высоких технологий, новые материалы на минеральной основе	
Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии <i>Л. Г. Ананьева, А. А. Анциферова, М. В. Коровкин</i>	39
Месторождения алмандина Западных Кейв <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	40

Месторождения кианита Больших Кейв <i>Ю. Л. Войтеховский, Ю. Н. Нерадовский</i>	42
Особенности кварца золоторудных проявлений Пана-Куолаярвинской структуры по данным ЭПР <i>Ю. Л. Войтеховский, В. П. Лютое, А. В. Чернявский</i>	44
Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Анатомия, структурные и вещественные характеристики <i>Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов</i>	48
Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Аутигенные сульфидные микровключения <i>Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов</i>	55
Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Микроминеральные включения <i>Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов</i>	62
Силикато-ферротитанатная керамика — продукт высокотемпературной переработки ильменит-лейкоксенового концентрата <i>В. Э. Грасс, Н. А. Секушин, Б. А. Голдин</i>	68
Технологии создания синтетических аналогов биогенного магнетита <i>Н. А. Дудченко, А. Б. Брик, Ю. В. Прачкова, Е. Г. Мзюков</i>	70
Формы нахождения и распределение золота и серебра в колчеданно-полиметаллической руде месторождения Чинарсай (Гиссарский хребет, Южный Узбекистан) <i>Э. А. Дунин-Барковская, Г. Р. Хабибуллаева, Д. В. Мухамеджанова</i>	72
Глинополимерные композиты — новые материалы на минеральной основе для геохимических барьеров <i>Ю. Г. Федоренко, Г. П. Задвернюк, Е. В. Дяченко, О. Ч. Туренок</i>	74
Сереговское месторождение каменной соли как источник материалов для крупных горнопромышленных проектов <i>А. А. Иевлев</i>	76
Определение минералогических особенностей глин, используемых в косметической промышленности <i>А. В. Иоспа</i>	78
Изоморфные замещения в природных и синтетических апатитах <i>Е. А. Калиниченко, А. Б. Брик, А. М. Калиниченко, А. П. Клименко, А. В. Сторожук</i>	80
Генезис лейкоксена Приполярного Урала <i>И. В. Швецова, И. В. Козырева</i>	82
Особенности обогащения гигантозернистого кварца Приполярного Урала для наплава стекла <i>Е. Н. Котова, С. Н. Шанина, В. Н. Филиппов</i>	84
Использование бокситов и каолинитов для получения ультра- и нанофильтрационных мембран <i>П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина</i>	87
Минеральное сырье Тимано-Североуральского региона для оптики и электроники <i>С. К. Кузнецов</i>	89
Предпосылки формирования горно-промышленных кластеров в Тимано-Североуральском регионе и развитие высоких технологий <i>Д. С. Кузнецов</i>	91
Ионно-лучевая модификация колориметрических свойств алмаза <i>О. Н. Лопатин, Р. И. Хайбуллин, А. Г. Николаев</i>	93
Микроструктура и вещественный состав продуктов термообработки углеродистых пород <i>Б. А. Голдин, А. В. Надуткин, Л. Ю. Назарова, В. Н. Филиппов</i>	94
Сванбергит в кварцитопесчаниках обеизской свиты (O ₁ ob) на горе Черной (Приполярный Урал) <i>Н. Ю. Никулова, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова</i>	97

Вариация контраста в малоугловом рассеянии рентгеновских лучей керамическими мембранами <i>А. П. Петраков, П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, С. В. Шилов, Д. Г. Филатов</i>	98
Получение нанопорошков кремнезема из природных гидротермальных растворов <i>В. В. Потапов, В. А. Горбач, С. В. Зубаха, Е. В. Шунина, А. О. Садовникова</i>	100
Минералогия синего шпинелевого шлака и шпинелевой пластины <i>С. С. Потапов, В. П. Лютоев, В. Н. Филиппов</i>	102
Получение особо чистого кварцевого концентрата и наплав стекла из жильного кварца месторождения Желанное <i>С. А. Ретина, Р. Ш. Насыров, А. С. Лебедев</i>	107
Алабандин с наномикрометровыми полисульфидными включениями как новый тип промышленного марганцевого оруденения <i>В. И. Силаев, А. В. Кокин, Н. Н. Пискунова, В. П. Лютоев, Д. В. Киселева, В. Н. Филиппов</i> ...	110
Взаимоотношения микропримесной и благороднометалльной минерализации в соляных породах Верхнекамского месторождения и продуктах их переработки <i>А. Ф. Сметанников, В. Н. Филиппов, С. Н. Шанина</i>	115
Минералогические особенности зоны окисления Скального участка Саурипейского рудопроявления медистых песчаников (Полярный Урал) <i>В. Д. Тихомирова, В. Н. Филиппов, Э. Н. Озерова</i>	119
Благороднометалльная минерализация в ультракалиевых вулканитах основного состава поднятия Енганепэ (Полярный Урал) <i>Д. А. Варламов, С. А. Онищенко, А. А. Соболева</i>	121
Благородные металлы в габбро-долеритах Пай-Хоя <i>Р. И. Шайбеков</i>	124
Экспериментальное моделирование термической эволюции керогена горючих сланцев и других углеродистых пород <i>Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, И. Д. Власов</i>	126
Структурные особенности карбонатов Карской импактной структуры по данным спектроскопии ЭПР <i>В. П. Лютоев, Н. П. Юшкин</i>	128
Минералогия, состав и структура каменного литья <i>С. С. Потапов, Е. И. Чурин, А. М. Игнатова</i>	131
Алмазы, золото и благородные металлы Тимано-Североуральского региона: сырьевая база, перспективы и проблемы освоения	
Геологические и геотехнологические критерии оценки промышленных перспектив новых рудопроявлений цветных, благородных металлов и нерудного сырья Жезказган-Улытауского района как материалов для высоких технологий <i>О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Е. А. Альтиев, К. К. Кашикмбаев</i>	137
Об особенностях алмазов из кимберлитов, их кор выветривания и россыпных проявлений <i>Н. Н. Зинчук</i>	142
Особенности состава коры выветривания на кимберлитах Восточно-Европейской платформы <i>Н. Н. Зинчук</i>	144
Опыт использования продуктов древних кор выветривания при прогнозно-поисковых работах на алмазы <i>Н. Н. Зинчук, М. Н. Зинчук</i>	146
Ассоциация микровключений минералов в алмазе трубки Мир <i>С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова, Е. И. Шеманина, Л. И. Лукьянова</i>	149
Перспективы золотоносности рифейских углеродистых терригенных комплексов Тимана <i>П. Г. Кучеревский, К. М. Минькин</i>	151

Алмазы и золото девонских россыпей Среднего Тимана <i>Б. А. Мальков</i>	153
О первой находке морских палеогеновых кокколитофорид на поверхности уральских алмазов <i>Б. А. Мальков, А. Л. Холопова</i>	156
Карбонадо — древнейшие импактные «алмазиты» Земли <i>Б. А. Мальков, А. М. Асхабов</i>	158
Золото кварц-сульфидных руд Полярного Урала — от наночастиц до макроиндивидов <i>Т. П. Майорова, С. К. Кузнецов, В. Н. Филиппов</i>	163
Самородный палладий в золоте из конгломератов обеизской (O ₁ ob) на хребте Малдынырд (Приполярный Урал) <i>Н. Ю. Никулова, В. Н. Филиппов</i>	166
Минералы палладия в золоте из базальных горизонтов уралит на хребте Саури-Пэ (Полярный Урал) <i>Н. Ю. Никулова</i>	168
Структурная позиция, вещественный состав и условия формирования малосульфидного платинометального оруденения на Полярном Урале <i>А. М. Пыстин, Ю. И. Пыстина, И. Л. Потапов, В. И. Генералов</i>	170
Округлые формы как отражение кристаллофизических свойств структуры кристаллов <i>В. И. Ракин</i>	172
Условия формирования кварцевых жил золоторудных проявлений Нияхойское-1, Нияхойское-2 <i>Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина</i>	173
Пиррофиллитсодержащие породы рудных районов Урала <i>Е. И. Сорока</i>	178
О находке Ag-минерализации в карбонатных марганцевых рудах участка Хейяха, Центральный Пай-Хой <i>Е. В. Старикова</i>	181
Перспективы использования импактных технических микро- и наноалмазов Карского метеоритного кратера и его выбросов <i>Л. И. Каменцев, Е. С. Богут</i>	183
Минеральные включения малой размерности в алмазной фазе бразильских карбонадо <i>В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев, М. Мартинс, В. Н. Филиппов, Р. Вирт</i>	185
Модифицированные и аутигенные минералы в техногенных комплексах (на примере отвалов Исовского прииска) <i>А. Ф. Хазов</i>	188
Современная технологическая минералогия и аспекты геоматериаловедения <i>О. Б. Котова</i>	193
Интересная особенность в определении спекающихся свойств угольного органического вещества <i>С. В. Рябинкин</i>	195
Камнесамоцветное разнообразие месторождений Тимано-Североуральского региона, их освоение, обработка ювелирного и поделочного сырья и их отражение в музейных экспозициях	
Аксинит хрусталеносных жил Приполярного Урала как объект ювелирно-поделочного и коллекционного сырья <i>И. С. Астахова</i>	199
Камнесамоцветное сырье геологического музея им. А. А. Чернова <i>Л. Р. Жданова</i>	201
Выставки из частных коллекций в Геологическом музее им. А. А. Чернова <i>С. И. Плоскова</i>	202

Родонитовые породы — новый камнесамоцветный и коллекционный материал Пай-Хоя <i>Е. В. Старикова</i>	203
Самоцветы Памира <i>А. Р. Файзиев, Н. Р. Астматов, С. А. Эльназаров</i>	205
Облицовочные камни Республики Коми <i>М. И. Фомин</i>	208
Проект музейной экспозиции «Геоматериалы» <i>П. П. Юхтанов, Л. Р. Жданова</i>	210

Научное издание

**Геоматериалы для высоких технологий, алмазы,
благородные металлы, самоцветы
Тимано-Североуральского региона**

Материалы Всероссийского минералогического семинара
с международным участием

Компьютерная верстка

Г. Н. Каблис

Корректурa

И. Г. Рудакова

Оформление обложки

А. Ю. Перетягин

Подписано в печать 04.06.10. Печать РИЗО.

Тираж 150

Усл. печ. л. 27,5

Заказ 783



Издательско-информационный отдел
Института геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, Сыктывкар, Первомайская, 54
E-mail: geoprint@geo.komisc.ru