

Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Российское минералогическое общество

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Материалы Международного минералогического семинара

Сыктывкар, Республика Коми
17—20 мая 2011 г.

Сыктывкар



2011

УДК 549

Минералогические перспективы: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. 372 с.

ISBN 978-5-98491-041-5

В сборнике представлены материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». Обсуждаются проблемы современной минералогии, структура и функции минералогии, поля охвата, теория минералогии, перспективы и пути развития. Большое внимание уделяется конституции и свойствам минералов, структуре и эволюции минерального мира, топоминералогии, минералогии месторождений полезных ископаемых, минералогическому геоматериаловедению, биоминералогии и биоминеральным взаимодействиям, гуманитарным функциям минералогии.

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

The collection represents proceedings of International mineralogical seminar «Mineralogical Outlooks». The problems of modern mineralogy, structure and functions of mineralogy, boundaries, mineralogical theory, outlooks and trends are discussed. A great attention is paid to the constitution and features of minerals, structure and evolution of mineral world, topomineralogy, mineralogy of mineral deposits, mineralogical geomaterial science, biomineralogy and biomineral interactions, humanitarian functions of mineralogy.

The collection represents interest for wide range of natural scientists.

Тексты докладов воспроизведены в авторской редакции,
с незначительной технической правкой

ISBN 978-5-98491-041-5

© Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2011

Организаторы

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

Организационный комитет

Председатель

Юшкин Н. П. академик, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Сопредседатели

Асхабов А. М. чл.-кор. РАН, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Марин Ю. Б. чл.-кор. РАН, Санкт-Петербургский государственный горный институт
(технический университет), Санкт-Петербург

Заместители председателя

Кузнецов С. К. д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Голубев Е. А. д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Ученые секретари

Сокерина Н. В. к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Каткова В. И. к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Члены оргкомитета

В. Н. Анфилогов, А. О. Бейсеев, М. А. Богдасаров, Н. С. Бортников, И. Н. Бурцев,
Ю. А. Войтеховский, С. Л. Вотяков, Д. В. Камашев, И. В. Козырева, Р. И. Конеев,
Р. И. Костов, О. Б. Котова, Ли Шенронг, Г. Н. Лысюк, В. П. Лютоев, Т. П. Майорова,
М. Н. Малеев, Мен Фанконг, В. И. Павлишин, В. А. Петровский, Н. Н. Пискунова,
В. А. Попов, Н. П. Похиленко, Д. Ю. Пушаровский, В. И. Ракин, В. И. Силаев,
Н. В. Соболев, А. Е. Сухарев, О. В. Удоратина, В. С. Урусов, А. Р. Файзиев,
С. Н. Шанина, Т. Г. Шумилова, Я. Э. Юдович

Редакторская группа

Н. П. Юшкин (отв. редактор), А. М. Асхабов, С. К. Кузнецов, Н. В. Сокерина,

В. П. Лютоев, В. И. Ракин, Ю. В. Глухов, Е. А. Голубев

Финансовая поддержка

Грант Президента РФ для поддержки ведущих научных школ: НШ-7198.2010.5.

Гранты РФФИ 11-05-00620-а, 11-05-00432-а, 11-05-00699-а

Программы фундаментальных исследований Президиума РАН,

Отделения наук о Земле, Интеграционные и междисциплинарные проекты,

Проекты с СО РАН и ДВО РАН.

**ТЕОРИЯ МИНЕРАЛОГИИ,
МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛОВЕДЕНИЕ,
БИОМИНЕРАЛОГИЯ**

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Н. П. Юшкин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

yushkin@geo.komisc.ru

С началом XXI века минералогия вступила в новый этап своего развития, обусловленный интеллектуальной и экономической потребностью человечества, необычайным прогрессом исследовательских технологий, потрясающей интенсивностью, скоростью, общедоступностью информационных потоков, внутринаучными и другими внутренними и общими факторами и механизмами научно-технического прогресса.

Задумываясь о судьбах минералогической науки на рубеже веков, я предположил следование трем тенденциям ее глобализации [1].

Это переход от дифференциации минералогических исследований и минералогической науки к интеграции, к синтезу минералогического знания, расширение полей охвата, геологизация минералогии, развитие минералогии как компонента метагеологии и всего естествознания, возвращение от преимущественного проникновения в строение, в микромир минерала к минеральному миру в целом, к познанию структуры и эволюции минерального мира, синтез биологического и минерального миров.

Были выделены наиболее актуальные проблемы XXI века, в числе которых:

— разработка новой «реальной» кристаллохимии минералов на основе высокоразрешающих методов и визуализации кристаллической структуры на атомном и надатомном уровнях, что позволит сформировать представление не только об идеализированном, но и о реальном строении кристаллов, пересмотреть представления о взаимосвязи свойств и структуры кристаллов;

— исследование дисперсного и ультрадисперсного состояний вещества, выяснение значения масштабных эффектов в минералогии, разработка общей теории и методологии микроминералогии и наноминералогии, решение технологических проблем ультрадисперсных руд;

— проблема сингенеза, взаимодействия и коэволюции живого и минерального миров;

— геотехногенез и техногенное минералообразование;

— исследование минералов как генетических индикаторов, как писем из геологического прошлого, создание системы диагностики палеоусловий минералообразования;

— разработка научной системы прикладной минералогии;

— развитие региональных минералогических исследований, создание региональных минералогических обобщений и в целом «Минералогии России» и др.

Анализ ситуации в минералогии в первом десятилетии XXI в. свидетельствует о ее развитии в значительной степени по этим направлениям, что подтверждается и проведенными в конце 2010 г. круп-

нейшими минералогическими форумами [2, 3]. В целом в развитии современной минералогии отмечается существенный прогресс, более значительный, чем во многих других областях естествознания. Минералогия стала сложной многофункциональной наукой, в которой выделяется по самым обобщенным данным значительно более ста ведущих направлений, и число их продолжает множиться. На естественное взаимодействие противоположных тенденций, дифференциации и интеграции (синтеза знания) сильное влияние оказывают субъективные факторы, экономический, технологический, педагогический практицизм, особенно характерный для американской минералогии и связанных с ней научных школ. Это отражается и в структуре коллективных монографий, учебников, учебных пособий. В конце прошлого и начале этого года оживленную дискуссию вызывают попытки объединения в преподавательском процессе минералогии, кристаллографии, петрографии и других дисциплин в единый курс науки о геоматериалах. В европейской минералогии, в том числе и в российской, при общемировом стремлении к укреплению и расширению прикладных функций, сохраняется безусловный императив системности и фундаментальности, исходящий из традиций «немецких» школ XVIII — XIX веков.

В качестве характерной особенности современной минералогии отмечается возрождение интереса к ее фундаментальным понятиям — представлениям о минеральном индивиде и минеральном виде, внутривидовых и надвидовых таксонах. Некоторые неопределенности, казалось бы, в давно установившемся понятии минерального индивида связаны со стремительным входением в систему минералогических объектов наноиндивидов, не всегда четко индивидуализированных и открытием суперагрегатов, мегаиндивидов, размером в десятки метров (например, гигантских кристаллов гипса в полостях одного из рудных месторождений Мексики или кристаллов кварца в пегматитах). Минеральный индивид как реально существующее природное тело, становится по праву главным объектом минералогии, исходным для всех теоретических построений. Число минеральных индивидов только в земной коре оценивается в $0,1 - 10^{11}$. Что же касается концептуальных систем — минеральных видов, то число их, утвержденных Комиссией по новым минералам и минералогической номенклатуре, стремительно растет, по 50—60 новых видов в год, и достигло 4,5 тысяч. За последние два десятилетия фонд минеральных видов вырос в 2 раза. Около 38% новых открытий сделано российскими минералогами, в том числе в командах с иностранцами. Существующая система формального выделения минеральных видов по договорным «разрезаниям» изоморфных рядов и повышением до видового статуса структурных разно-

видностей (т. н. «клонирование» минералов) вызывает неприятие у многих минералогов. Эта система требует серьезной модернизации. Предлагается выделять минеральные виды в границах естественных множеств и перевести «клоны» во внутривидовые таксоны. Биологи в последнее время провели строгий эйдологический анализ и сократили число биологических видов в 5 (!) раз. Этому должна последовать и минералогия.

В минеральный фонд в качестве резерва необходимо включать все разновидности, недостаточно изученные минеральные формы, нанообъекты с кристаллической структурой, природные твердые вещества с надмолекулярной и кластерной упорядоченностью.

Разнообразие минерального мира стало основой самостоятельного научного направления — минералогической диатропики. Проблема минерального разнообразия в ее натуралистическом аспекте разрабатывается нами с начала 80-х годов в процессе топоминералогических исследований и формирования научно-методических основ топоминералогии.

Минеральное разнообразие объектов различных масштабов и разных структурных уровней — видовое (кристаллохимическое), кристаллоструктурное, минералогенетическое — находит отражение в соответствующих минеральных кадастрах, являющихся хранителями минерального фонда и мощными источниками информации, как для решения конкретных задач, так и для установления общих закономерностей строения и развития минерального мира.

Предел роста числа минеральных видов (его оценивают от 30—40 тыс. до бесконечности) неизвестен, но его можно рассчитать из возможных сочетаний химических элементов структурных типов с учетом выявляющихся природных ограничительных закономерностей. Например, Б. В. Чесноков оценивал видовую продуктивность по числу входящих в эмпирические формулы элементов (66 из 103, содержащихся в периодической таблице). Хотя в состав минеральных видов входят атомы всех известных химических элементов, минералообразующими для отдельных видов являются, в основном, от 1 до 10 элементов, в среднем 4.

Предел может быть очень большим, но конечным. Очевидно, минералогическая эйдология начинает выходить на новый уровень — прогностический.

Препятствием в познании структуры минерального мира наряду с несовершенством минералогической эйдологии остается отсутствие рациональной минералогической номенклатуры. Оптимизм в возможности выработки естественной классификации видов и внутривидовых таксонов и рациональной номенклатуры тем не менее сохраняется. Он, в частности, подтверждается успешным опытом создания КНМН «Классификации минеральных групп», хотя в результативность этой попытки не верилось. С другой стороны продолжается ожесточенное неприятие номенклатурных нововведений, причем не столько создателями, сколько потребителями минералогического знания: петрографами, литологами, геологами-рудниками, прикладниками.

Безбрежно расширяются поля охвата минералогической науки, как в пространственном, так и в структурном отношении. В объекты исследований включаются не только структуры с дальним порядком, но и упорядоченностью на других уровнях, в том числе и с ближним порядком, органические минералы и минералоиды (органическая минералогия), модифицированные минералы, синтетические минералы, новые материалы на минеральной основе и т.п.

В минералогию хлынул поток новой информации о минералогии космических тел, космической пыли, комет, получаемой дистанционными методами и путем доставки космическими аппаратами (Stardust и др.). Список космических минералов интенсивно пополняется. Минералогическая мысль изначально проникала в самое «земное недра», вплоть до ядра нашей планеты. Базировалась она в основном на отрывочных данных и догадках. Сейчас же реальность глубинных минералогических моделей существенно приближается к истине. Основываются они на хорошей геофизике и сложных экспериментах, на исследовании выбросов глубинного вещества. Минералогия всех геосфер вплоть до земного ядра перестает быть загадочной, хотя, как и везде неизведанного больше, чем известного. Что же касается литосферы, особенно ее близповерхностных горизонтов, то следует отметить существенный прогресс в познании ее топоминералогии и минерального разнообразия, создания новых фундаментальных обобщений, особенно по западной Европе, которой когда-то лидирующая Россия уступает свое первенство. Анализ ситуации и исторический опыт топоминералогии свидетельствуют, что революционные рывки в познании минерального разнообразия связаны с концентрацией исследовательского интереса минералогов на уникальных объектах. Такими были и остаются щелочные массивы, вулканические регионы, рудные месторождения, зоны гипергенеза и др. Многие такие объекты становятся рекордными по минеральному разнообразию не столько от природы, сколько благодаря энергичной поисковой деятельности минералогов.

Выделяется не очень широкий круг минералов, на которых отрабатываются новые методические подходы к решению минералогических проблем. Это, алмаз, кварц, золото и платиноиды, циркон, цеолиты, слоистые силикаты и некоторые другие.

Необычайно прогрессирует технологическое модифицирование минералов, особенно цеолитов, смектитов. Только тасованием, сэндвичированием слоев на основе структуры монтмориллонита получен широчайший спектр новых материалов с необычайными свойствами. Впечатляют успехи в структурных исследованиях, особенно в использовании синхротронных источников, в 3D моделировании структур, в физике минералов, в EX- и *in situ*-спектроскопии, в биоминералогии, медицинской минералогии, археоминералогии.

Привлекают широкий интерес и получают новый мощный импульс развития исследования эволюции минерального мира на онтогенетическом и филогенетическом уровнях, концепция которых создана совет-

скими минералогами еще в середине прошлого века.

Кардинальные изменения происходят в минералогическом образовании, в популяризации минералогических знаний. Они связаны как с возрастанием непрофессионального интереса к минералам, так и взрывным потоком общедоступной массмедийной информации.

Отчетливо проявляются две тенденции в мотивации современной минералогии. С одной стороны, это гуманизация минералогического знания, его ориентация на эстетические и интеллектуальные потребности человека, с другой — прогрессивно усиливающаяся его коммерциализация на всех этапах от добычи в процессе исследований до реализации в экономике, культуре. В то же время вызывает неудовлетворение заметное ослабление роли минера-

логических исследований в минерально-сырьевых направлениях, в горнорудной практике.

Минералогия, несмотря на определенные упущения и недоработки, остается самым передовым направлением в системе наук о Земле.

Литература

1. Юшкин Н. П. Минералогия на пороге нового тысячелетия // Уральский минералогический сборник. 1999. № 9. С. 3—26.
2. Юшкин Н. П. Съезд минералогов в Будапеште // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 10. С. 21—23.
3. Современная минералогия: от теории к практике. Материалы XI Съезда Российского минералогического общества. СПб., 2010. 402 с.

ЭВОЛЮЦИЯ ИДЕЙ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ

А. М. Асхабов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

xmin@geo.komisc.ru

Проблема зарождения кристаллов вошла в научный обиход еще в XIX веке как проблема зарождения новой фазы в процессе фазового перехода. Более или менее законченная теория сформировалась к началу 20-го века. Согласно классической молекулярно-кинетической теории фазообразования, зародыш новой фазы образуется в результате последовательного присоединения атомов друг к другу. При этом та группировка атомов или молекул, которая достигла таких размеров, что может равновесно существовать в окружающей среде, называется критическим зародышем. Образование критического зародыша требует преодоления определенного энергетического барьера. Классическая теория зародышеобразования испытывает наибольшие трудности при интерпретации скорости зарождения новой фазы, особенно в области небольших отклонений от равновесия, где образование зародышей практически исключено.

В качестве альтернативы нами предложен иной двухступенчатый вариант зарождения кристаллов. Согласно ему, образованию зародышей предшествует стадия кластеризации вещества, которая ведет к формированию в кристаллообразующих средах наноразмерных кластеров (кластеров «скрытой» фазы или кватаронов). Образование кластеров скрытой фазы происходит по механизму самоорганизации и связано со специфическим поведением вещества на нануровне. Они обладают особыми свойствами. Верхняя граница радиуса самопроизвольно образующихся кластеров ограничена величиной 4δ , где δ — примерно соответствует диаметру кластерообразующих атомов, молекул или иных структурных единиц. Кластеры, радиус которых $r \geq 4\delta$, представляют собой потенциальные центры кристаллизации. Они, при соблюдении некоторых не очень жестких условий, трансфор-

мируются в кристаллические зародыши. Безактивный характер образования кластеров «скрытой» фазы (кватаронов) в значительной степени снимает вопрос о сверхмалой скорости зародышеобразования.

Что касается роста кристаллов, то соответствующие теоретические концепции в общих чертах сложились к середине прошлого века на основе решения вопроса о природе строительных единиц роста кристаллов. Ключевыми конкурентными идеями для их формирования были следующие:

1. Кристаллы растут путем присоединения отдельных атомов (ионов) или молекул (концепция Косселя—Странского).
2. Строительными единицами при росте кристаллов являются отдельные кристаллические блоки (концепция Фёдорова—Баларева).

Принципиально реализация этих двух крайних вариантов не противоречит общим законам физики и химии. Большинство современных моделей роста кристаллов построено именно в рамках этих концепций, правда, после ожесточенных дискуссий 30-х годов при явном преобладании первой концепции.

Однако с каждым годом накапливается всё больше экспериментальных данных, полученных, прежде всего, на основе прямых исследований структуры кристаллообразующих сред спектроскопическими методами и наблюдений за ростом кристаллов с помощью атомной силовой микроскопии, свидетельствующих о более сложном характере кристаллообразования, о существовании в кристаллообразующих средах различным образом организованных атомно-молекулярных группировок и т. д.

В связи с этим обсуждается и находит все больше подтверждений идея о строительных единицах как частицах более крупных, чем отдельные атомы или мо-

лекулы, но не являющихся кристаллическими частицами (трехмерными зародышами в терминологии классических теорий). В частности широкое распространение в последние годы получили следующие идеи:

1. О некосселевском росте кристаллов (Рашкович и др.).

2. О сборке кристаллов из полиэдрических структурных единиц (Илюшин, Демьянец и др.).

3. О специфических предкристаллизационных кластерах «скрытой» фазы (кватаронах) как об основных единицах роста (Асхабов и др.).

Каждая из этих новых идей, решающих с разных сторон главный вопрос — о природе строительных единиц, оказалась чрезвычайно плодотворной для прояснения механизма реального кристаллообразования. На их основе начали формироваться оригинальные концепции кристаллообразования. Доминирующими стали представления о многомаршрутном и комбинированном характере роста кристаллов.

Что касается развиваемой нами кватаронной концепции, то лежащий в её основе механизм роста кристаллов тривиально прост. Кватароны, оказавшись на растущей поверхности кристалла, или распадаются на отдельные атомы (далее — атомарный рост) или формируют двумерные зародыши (последний рост). В редких случаях они могут образовать на поверхности фрактальные структуры (фрактальный рост) или блокировать рост (торможение роста).

По своим фундаментальным свойствам кватароны оказались идеальными структурами в качестве строительных единиц. К числу преимуществ кватаронной концепции относится и то, что только она оперирует неравновесными структурными единицами при описании роста кристаллов, происходящего в свою очередь также только в неравновесных усло-

виях. В рамках кватаронной концепции находят объяснение основные закономерности образования и роста кристаллов. В ней синтезируются важнейшие идеи существующих теоретических моделей роста кристаллов и, что важно, физико-химические подходы стыкуются с собственно кристаллографическими.

Значение кватаронной концепции выходит далеко за пределы проблем собственно роста кристаллов. В частности, эта концепция расширяет наши представления об образовании аморфного состояния вещества и надмолекулярных кристаллов. Если по каким-либо причинам, к примеру, из-за фрактальной структуры, кристаллизации кластеров не происходит, то возможна их агрегация и формирование некристаллических стекло- или околородных материалов. Кроме того, кватароны в определенном интервале размеров способны сливаться или делиться подобно живым клеткам. Они являются основой для формирования различных типов нанокластеров, их агрегатов, коллоидных частиц.

Интересно, что кватароны могут рассматриваться как кластеры — предшественники фуллеренов. Для образования фуллереноподобных частиц достаточно установления жестких (ковалентных) связей между атомами кватарона. Легко интерпретируется также формирование нанотрубок. Механизм образования нанотрубок аналогичен известному механизму образования нитевидных кристаллов — механизму «пар — жидкость — кристалл». Только на конце нанотрубки вместо обычной жидкой фазы находится кватарон — «капелька» кватаронной фазы.

Работы по развитию концепций кристаллообразования поддержаны РФФИ (проект № 11-05-00432-а) и программами фундаментальных исследований ОНЗ и Президиума РАН.

СОВРЕМЕННЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ ОНТОГЕНИИ МИНЕРАЛОВ И МИКРОГЕОХИМИЯ

В. И. Алексеев, Ю. Б. Марин

Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербург
wia59@mail.ru

Технический прогресс в области локального анализа вещества (электронное, ионное и протонное микронзондирование, лазерная абляция, синхротронный рентгенофлуоресцентный анализ) и микроскопии (электронной, туннельной, атомно-силовой) позволил заглянуть внутрь минеральных зерен и исследовать химические особенности их строения. На границе XX и XXI веков выявлены три **минералогические тенденции**.

1. Становится все более очевидным, что минеральные индивиды представляют собой, как правило, системы, состоящие из матрицы минерала-хозяина и заключенных в ней обособлений газов, жидкостей, стекла, микро- и наноминералов, образующих своего рода микропарагенезисы. 2. Успехи кристаллохимии позволили установить важную роль сверхструктурных соотношений конституционных компонентов, определяющих наличие в индивидах микроблоков и слоев переменной структуры и состава, наноструктурных кластеров и других неоднородностей. 3. В кристаллах различных минеральных видов выявлены вариации состава матрицы, выраженные в отклонении от стехиометрии и колебании содержания элементов-примесей.

Наблюдаемая вещественная неоднородность реальных минеральных индивидов находится в диалектическом противоречии с таким фундаментальным положением кристаллохимии как однородность кристалла. Борьба двух тенденций — стремления атомов и атомных группировок к максимально упорядоченному расположению, с одной стороны, и нарушения регулярности в зонарных, модулированных, мозаичных структурах и фазовых выделениях, — с другой — является движущей силой онтогенеза минералов. Отсюда, учитывая химическую природу большинства неоднородностей кристаллов, вытекает необходимость развития химического направления в онтогении минералов, которое может быть названо *микрoгеохимией*.

Поскольку накопленный материал по химической неоднородности минералов слабо проанализирован с точки зрения возможности его использования для реконструкции условий минерагенеза, представляется важным осмысление и уточнение методологических предпосылок и принципов онтогенического исследования минералов. Теория и практика традиционных онтогенических исследований связаны с такими предпосылками как историзм объектов онтогении и вероятностный характер реализации онтогенеза. **Историзм объектов онтогении** предполагает, что образование минерала рассматривается как одно из событий истории развития изучаемого района, а её отдельные фрагменты могут быть реконструированы путем исследования онтогении минерального индивида. **Вероятностный характер онтогенеза** является

следствием взаимодействия множества физических, химических и геологических факторов. Неопределенность поведения атомов и молекул отражается в вероятностном характере онтогенического развития минерала. Особенно возрастает значение неопределенности на микро — и наноминералогическом уровнях. Развитие микрогеохимии обусловлено предпосылками вещественности и системности объектов исследования. **Вещественность объектов онтогении** заключается в том, что только минеральные индивиды и их агрегаты являются источниками генетической информации. Эта предпосылка вносит методические ограничения: границы элементарных объектов (индивидов, включений) определяются изменением состава, а не структуры или признаков (цвета и др.); элементарными объектами не могут быть структурные домены, поскольку их границы не связаны с изменениями состава. **Системность объектов онтогении** — важнейшая предпосылка генетической минералогии. Сущность системного подхода в онтогении состоит в последовательном представлении минерального индивида в виде элемента породы, а затем — в виде самостоятельной системы химических компонентов и фазовых подсистем. В качестве фазовых подсистем выступают фрагменты индивидов — минеральные включения, зоны, домены, наноструктурные кластеры, имеющие индивидуальное химическое наполнение.

Предпосылки историзма и вероятностной реализации онтогенеза требуют применения **принципа наследования онтогенических признаков** (положение о инерционности природы [1], закон минералогенетического резонанса [3], закон наличия генетической информации в минерале [2]), устанавливающего необходимость отражения особенностей минералогенетических систем и минералов-предшественников в вещественных признаках индивида. Историзм минеральных индивидов отражен и в **принципе стадийного развития** — закономерного прохождения индивидом стадий зарождения, роста, изменения и разрушения [1, 3]. При этом выделяется три группы явлений, приводящих к возникновению типоморфных неоднородностей: нестационарность физико-химических условий при росте кристалла; изменение внешних условий и сопутствующие кристаллохимические трансформации в процессе его «жизни»; химические явления при замещении или растворении минерального индивида, фиксирующие его гибель. Развитие химического направления в онтогении должно основываться также на принципах опорного уровня организации вещества и эффективной онтогенической интерпретации. **Принцип опорного уровня организации** диктуется системностью объектов онтогении. Важно фиксировать уровень организации вещества, на котором производится онтогеническое

исследование. Минеральный индивид построен иерархически и каждый его элемент неоднороден: зональность или секториальность матрицы нередко видна визуально и является элементом макростроения; включения минеральных фаз, стекла, флюида, модулированные структуры и блоки принадлежат к микромиру, а структурно-химические дефекты решетки и предельно малые индивиды являются объектами наноминералогии [4]. Вещественность и вероятностный характер онтогенеза определяют необходимость введения **принципа эффективной онтогенической интерпретации**, предусматривающего максимально полное извлечение генетической и сопутствующей прогнозно-поисковой информации и определяющего правила использования микрогеохимических реконструкций при изучении онтогении минерала [2]. Интерпретация результатов онтогенического анализа сопровождается созданием генетических моделей.

Модель минерала — комплексный эталонный образ, состоящий из серии неразделенных информационных слоев, каждый из которых передает информацию о каком-либо компоненте условий образования. Исследование образа-эталона сводится к описанию его свойств в генетически-подобных породах, а его использование основано на поисках аналогий и ограничено заданной матрицей условий образования. Эффективность такой схемы низкая, уровень интерпретации элементарный. Она допустима в качестве рабочего варианта модели минерала на ранних этапах изучения и обусловлена недостатком фактического материала либо низкими технологическими параметрами аппаратуры и отсутствием специальной методики. *Модель среды минералообразования* — это модель расплава, раствора или твердофазного агрегата, включающая информационные слои, соответствующие какому-либо компоненту условий онтогенеза. Информацию о каждом компоненте условий (температуре, давлении, концентрации компонентов и пр.) необходимо максимально упорядочить и поставить ему в соответствие определенные параметры минерала — кристаллохимические, физико-химические и др. Многофакторный характер онтогенеза делает невозможной разработку единой модели той или иной минералообразующей среды. Онтогенический анализ направлен на создание взаимно дополняющих и выполняющих различное информационное назначение моделей — физико-химической, геохимической и др. Минералогенетическое моделирование может быть качественным типоморфическим или количественным, дающим точную оценку онтогенических явлений и параметров минералообразования с использованием минералогических термометров, барометров и пр. В качестве примера можно привести цирконологию — новое направление в минералогии XXI века на стыке с геохимией и геохронологией [5]. Исследуя химические, структурные, морфологические и анатомические признаки цирконов, минералогии получают новую информацию о возрасте кристал-

лизации и наложенных процессов (U-Pb геохронология); об источниках вещества, истории магматизма, метаморфизма и метасоматизма (изотопный состав Hf, O, геохимия Y и REE); о температуре кристаллизации (Ti и U-Th-He термометрия, морфотипия).

Современная онтогения, вооруженная методами локального химического анализа, неизбежно обращается к химической неоднородности кристалла и использует методики, аналогичные методикам геохимического изучения геологических объектов: зондирование, профилирование и даже картирование минеральных зерен. Исследование реального распределения химических элементов в минерале выходит за рамки кристаллохимии, изучающей лишь конституционные особенности минералов. Для того чтобы проследить историю индивида, химическая онтогения должна учитывать всю совокупность компонентов минерала, как образующих кристаллическую решетку матрицы, так и находящихся в сверхструктурных соотношениях с конституционными элементами или образующих собственные микро и наноструктуры. Не случайно все чаще в среде минералогов речь заходит о микрогеохимии. Использование такого термина можно считать оправданным, учитывая постепенно открывающиеся сложные закономерности распределения и поведения химических элементов в минеральном микромире.

Новый этап развития онтогении — это этап исследования химической истории минеральных индивидов с возникновением микрогеохимии как инструмента для решения минералогенетических задач. Целью микрогеохимии является реконструкция химических условий зарождения минерального индивида, исследование причин и путей его химической эволюции на микро — и наноуровнях в процессе роста и преобразований, установление закономерностей поведения главных и примесных компонентов в онтогенезе. Интерпретированная должным образом микрогеохимическая информация призвана стать основой развития геохимии минералов в различных геологических обстановках.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госконтракт № 14.740.11.0192.

Литература

1. Григорьев Д. П. Рассуждения о минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 88 с.
2. Марин Ю. Б. Теоретический и практический подходы в минералогии // Теория минералогии. Л.: Наука, 1988. С. 15–20.
3. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
4. Юшкин Н. П. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Наноминералогия. СПб.: Наука, 2005. С. 10–60.
5. Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 53 // Ed. J. M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. Washington: DC, 2003. 500 p.

НАХОДКА МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО АРГИРОДИТА ($\text{Ag}_{5.9}\text{Cu}_{2.1}\text{GeS}_6$)

Г. С. Анисимова, Н. В. Заякина, Л. А. Кондратьева, Н. В. Лескова

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, Якутск

g.s.anisimova@diamond.ysn.ru

В первом десятилетии XXI века открыты новые минералы Ge: овамбоит, $\text{Cu}_{20}(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn})_6\text{W}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ и майкаинит, $\text{Cu}_{20}(\text{Fe}, \text{Cu})_6\text{Mo}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ [7] в колчеданно-полиметаллических рудах месторождений Майкаин в Казахстане и Цумеб в Намибии, путцит, $(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})_8\text{GeS}_6$ [5] и катамаркаит, Cu_6GeWS_8 [6] в богатых борнитом рудах эпitherмального месторождения Капиллитас в Аргентине, а также калвертит, $\text{Cu}_5\text{Ge}_{0.5}\text{S}_4$ [3] из высокосульфидоносных, частично окисленных, руд месторождения Цумеб (Намибия).

Сульфид Ge с химической формулой ($\text{Ag}_{5.9}\text{Cu}_{2.1}$) GeS_6 , отнесенный к группе аргиродита и являющийся его Cu-содержащей разновидностью, впервые обнаружен авторами настоящего сообщения в сульфидно-кварцевых рудах Широкинского рудно-россыпного узла Аллах-Юньского металлогенического пояса (Восточная Якутия, Россия). В настоящее время в рудах узла диагностировано около 50 минералов [1]. Помимо преобладающих жильных (кварц, кальцит, доломит и серицит) и традиционных рудных минералов (пирит, галенит, сфалерит, блеклые руды, борнит, халькозин), в рудах выявлен ряд редких сульфидов, теллуридов, сульфостаннатов, самородных элементов, интерметаллидов серебра, Hg-содержащих минералов, сформировавшихся в несколько стадий. Золотоносность руд низкая. Видимое Au встречается крайне редко.

Следует особо отметить, что минеральный состав руд Широкинского узла аналогичен таковому горного района Капиллитас, где впервые были установлены путцит, $(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})_{8.00}\text{GeS}_6$ [5] и катамаркаит — Cu_6GeWS_8 [6].

Характеристика медьсодержащего аргиродита ($\text{Ag}_{5.9}\text{Cu}_{2.1}\text{GeS}_6$)

Внешний вид. Сульфид, содержащий Ge, Cu и Ag, является редким минералом руд ШРРУ, встречается в виде зерен и агрегатов неправильной формы (0.005–0.2 мм) в борнит-теннантит-кварцевых рудах. Минерал выявлен на контакте теннантита и борнита или в парагенезисе халькопирита с блеклой рудой. В некоторых случаях описываемый германиевый минерал встречается в тесной ассоциации с реликтами теннантита, борнита, халькопирита, неизвестного сульфида Ag-Fe-Cu и малахита (?) в оторочке Fe-As-Cu гидроксидов в кварце (см. рисунок). В отраженном свете исследуемый сульфид имеет черный цвет с пурпурным оттенком. Минерал хрупкий. Изотропен. Определение отражательной способности и микротвердости образца не проводились, ввиду мельчайшего размера выделений минерала.

Химический состав. Полированный шлиф, содержащий Ag, Cu, Ge сульфид, был исследован в ИГАБМ СО РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV с использованием энергетического дисперсионного спектрометра Energy 350

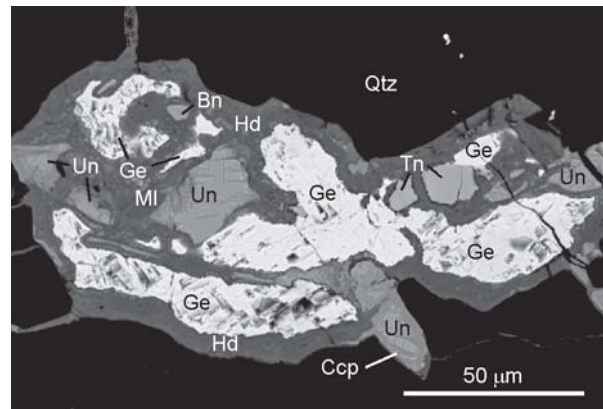
of Oxford Instruments (аналитик Н. В. Лескова). Распределенная картина распределения элементов отчетливо показывает взаимоотношение описываемого сульфида с теннантитом, борнитом, халькопиритом, неизвестным сульфидом Cu-Fe-Ag, малахитом и гидроксидами Fe и Cu.

Количественный анализ проводился по методу ХРП с использованием Software INCA Energy. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.08 нА, время измерения 10 сек. Стандарты и аналитические линии: халькостибит (CuSbS ; CuK_α , SK_α), самородные серебро (Ag – 100%, AgL_α), германий (Ge – 100%, GeL_α).

Средний состав анализов семи зерен образца следующий (мас. %): Cu 12.99, Ag 61.59, Ge 7.10, S 18.54, сумма 100.23 и соответствует эмпирической формуле $(\text{Cu}_{2.11}\text{Ag}_{5.90})_{\Sigma 8.01}\text{Ge}_{1.01}\text{S}_{5.98}$ (рассчитанной на основе суммы атомов равной 15). Если базироваться на $\text{Cu}+\text{Ag}=8$ с $\text{Cu}/\text{Ag}=0.36$ (табл. 1), то формула будет выглядеть $(\text{Cu}_{2.11}\text{Ag}_{5.89})_{8.00}\text{GeS}_6$ или идеально — $(\text{Cu}_{2.1}\text{Ag}_{5.9})_{\Sigma 8}\text{GeS}_6$.

По химическому составу приводимый минерал Ge входит в группу аргиродита с общей формулой $A^{m+}_{(12-n-y)/m}B^{n+}X^{2-}_{6-y}Y^{-}_y$, с $A = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Cd}^{2+}$ и др.; $B = \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{P}^{5+}$ и др.; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [4, 2]. По соотношению серебра и меди найденный авторами сульфид германия является промежуточной фазой между аргиродитом и путцитом. Присутствие Cu отличает его от аргиродита, а невысокие содержания этого элемента не позволяют отнести его к путциту (табл. 2). Следовательно, можно предположить существование непрерывного изоморфного ряда $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{5.9}\text{Cu}_{2.1}\text{GeS}_6 - \text{Cu}_{4.3}\text{Ag}_{3.7}\text{GeS}_6$.

Рентгенографическое исследование минерала выполнено на дифрактометре D8 DISCOVER with GADDS, излучение CuK_α , использованы коллиматоры



Исследуемый сульфид (Ge) с реликтами борнита (Bn), теннантита (Tn), халькопирита (Csp), неизвестного Ag-Cu-Fe-сульфида (Un) и малахита (Ml) в оторочке Fe-As-Cu гидроксидов (Hd) в кварце (Qtz). Снято на растровом электронном микроскопе фирмы Jeol "JSM-6480LV" (МГУ, аналитик Н. Н. Кривицкая)

ры 0.1 и 0.3 мм. Первоначально были получены рентгенограммы с аншлифа. Съемки сделаны в участке нахождения Ge сульфида и прилегающих к нему сульфидов на фоне прозрачного жильного минерала основной массы аншлифа. Оказалось, что по данным рентгенограммам диагностику минералов осуществить невозможно, поскольку из-за крупного размера кристаллических зерен часть рентгеновских отражений отсутствует. Кроме того, происходит сильное искажение интенсивности отдельных рефлексов. Съемка порошкограмм вынутых и измельченных зерен, близких к Ge сульфиду, позволила однозначно подтвердить диагностику борнита, теннантита, кварца с примесью кальцита и минерала калиевых полевых шпатов. К сожалению, рентгенограммы хорошего качества диагностируемого сульфида получить не удалось, поскольку выделение минерала было слишком мало и неоднородно. Можно привести только значения межплоскостных расстояний, $d(I)$ для трех наиболее интенсивных линий: **3.09(S)**, **3.03(S)** и **2.03(M) Å**. До тех пор, пока не будет обнаружено более крупное выделение минерала, дать полный набор межплоскостных расстояний и интенсивностей, определить параметры элементарной ячейки и пространственную группу минерала не представляется возможным.

Однако, обобщив все полученные результаты, мы считаем, что исследуемый сульфид германия (Cu-содержащий аргиродит) является представителем изоморфного ряда аргиродит — путцит: Ag_8GeS_6 — $Ag_{5.9}Cu_{2.1}GeS_6$ — $Ag_{3.3}Cu_{4.7}GeS_6$. Вполне вероятны находки и других гомологов данного ряда вплоть до конечного Cu члена ряда — аналога синтетическому соединению Cu_8GeS_6 .

Таблица 1

Химический состав (мас.%) и формульные коэффициенты (ф.к.) медьсодержащего аргиродита Широкинского узла

№ зерен и форм. коэфф.	Компоненты, мас.%				Сумма
	Cu	Ag	Ge	S	
1	13.35	61.33	7.19	18.54	100.41
ф.к.	2.16	5.86	1.02	5.96	15
2	11.85	63.58	7.25	18.44	101.11
ф.к.	1.93	6.09	1.03	5.95	15
3	13.11	62.19	6.6	18.73	100.63
ф.к.	2.12	5.93	0.94	6.01	15
4	11.81	62.54	6.79	17.98	99.12
ф.к.	1.96	6.12	0.99	5.92	15
5	10.94	62.67	7.14	18.66	99.41
ф.к.	1.8	6.08	1.03	6.09	15
6	14.55	58.98	7.3	18.3	99.13
ф.к.	2.37	5.67	1.04	5.92	15
7	15.33	59.87	7.46	19.12	101.78
ф.к.	2.42	5.57	1.03	5.98	15
Среднее	12.99	61.59	7.1	18.54	100.22
ф.к.	2.11	5.9	1.01	5.98	15

Таблица 2

Сравнение химического состава исследуемого сульфида с другими минералами группы аргиродита

Минерал	Компоненты, мас.%					Сумма
	Ag	Cu	Ge	Sn	S	
Аргиродит	76.51	-	6.44	-	17.05	100
Исследуемый сульфид	61.45	12.96	7.09	-	18.50	100
Путцит	39.03	32.81	7.76		20.40	100
Канфильдит	73.50	-	-	10.11	16.39	100

Литература

1. Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А., Лескова Н. В. Теллуриды золота и серебра в Широкинском рудно-россыпном узле (Сетте-Дабан, Якутия) // Записки РМО. 2010. № 3. С. 41–47.
2. Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V. & Taulelle F. Structures and phase transitions of the Ag_7PSe_6 (A = Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. I. Ag_7PSe_6 // Acta Crystallographica. 1998. B54. 376–383.
3. Jambor J. L., Roberts A. C., Groat L. A., Stanley C. J., Criddle A. J. & Feinlos M. N. Calvertite, $Cu_5Ge_{0.5}S_4$, a new mineral species from Tsumeb, Namibia // Canadian Mineralogist, 2007. 45. 1519–1523.
4. Kuhs W. F., Nitsche R. & Scheunemann K. The argyrodites — a new family of tetrahedrally close-packed

structures // Mater. Res. Bull. 1979. 14. 241–248.

5. Paar W. P., Roberts A. C., Berlepsch P. et al. Putzite, $(Cu_{4.7}Ag_{3.3})_8GeS_6$, a new mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: description and structure // Canadian Mineralogist. 2004. 42. 1757–1769.

6. Putz H., Paar W. P., Topa D. et al. Catamarsaite, Cu_6GeWS_8 , a new germanium sulfide mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: description, paragenesis and crystal structure // Canadian Mineralogist. 2006. 44. 1481–1497.

7. Spiridonov E. M. Maikainite $Cu_{20}(Fe,Cu)_6Mo_2Ge_6S_{32}$ and ovamboite $Cu_{20}(Fe,Cu,Zn)_6W_2Ge_6S_{32}$. New minerals in massive sulfide base metal ores // Doklady earth sciences. 2003. 393A. 1329–1332.

МИНЕРАЛОГИЯ КАК ВАЖНАЯ ЧАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ И ГАЗА

Т. В. Антоновская

Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Ухта
tat-atv@yandex.ru

Необходимость в исследовании минерального состава пород-коллекторов, вмещающих залежи нефти и газа, в настоящий момент всё более возрастает. Это связано как с поисками новых объектов добычи углеводородов (УВ) в хорошо изученных и разведанных районах, так и уточнением качества коллекторских свойств на уже открытых залежах нефти и газа.

Микроисследования состава и пустотного пространства пород в больших и стандартных петрографических шлифах пользуются всё большим спросом в нефтегазовой промышленности, наряду с другими видами литологических анализов. С их помощью уточняются фильтрационно-емкостные свойства пород, вмещающих УВ, даётся прогноз интервалов потенциальных коллекторов для рекомендации применения новых технологий активизации распространения проницаемых интервалов. То есть происходит уточнение ключевых параметров как для оценки перспективных ресурсов и подсчёта запасов УВ, так и при разработке залежей нефти и газа.

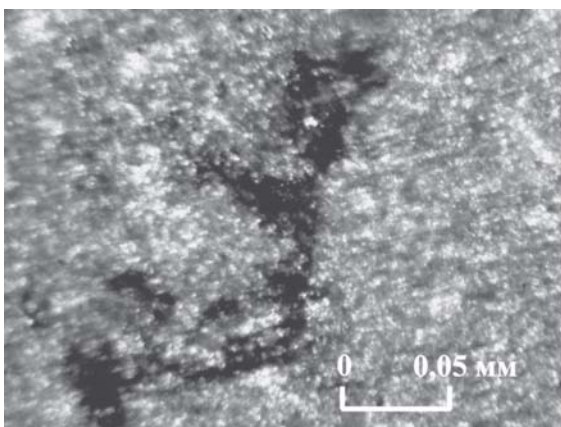
От минерального состава и формы зёрен зависит их упаковка, а следовательно — характер и объём пустот. В терригенных коллекторах, где основные минералы — это кварц и/или полевой шпат, ведущую роль играют поры. Трещины приобретают значимость на значительных глубинах, превышающих 4—6 км, где первичные поры становятся очень малы. В карбонатных коллекторах дело обстоит несколько иначе: на большой глубине преобладают низкоёмкие коллекторы — вторичные поры выщелачивания и тонкие трещины, их соединяющие. На примере фаменско-турнейских отложений Вуктыльского автохтона, вмещающих залежи УВ в ловушках различного генезиса, показана роль минерального состава проницаемых пород и флюидопоров, от которого зависит качество как коллекторов, так и покрывшек.

Фаменско-турнейский комплекс пород включает ряд фаций с соответствующими им типами разрезов: относительно глубоководно-шельфовым, рифогенным, околорифовым и мелководно-шельфовым [2]. Коллекторы, приуроченные к неантиклинальным ловушкам, выделены по данным геофизических исследований скважин (ГИС) и петрофизики, опробованы в процессе бурения и в колонне. С помощью методики комплексного анализа (МКА) геолого-геофизических, геохимических и технологических данных проведены оценка ресурсов и подсчёт запасов конденсатного газа.

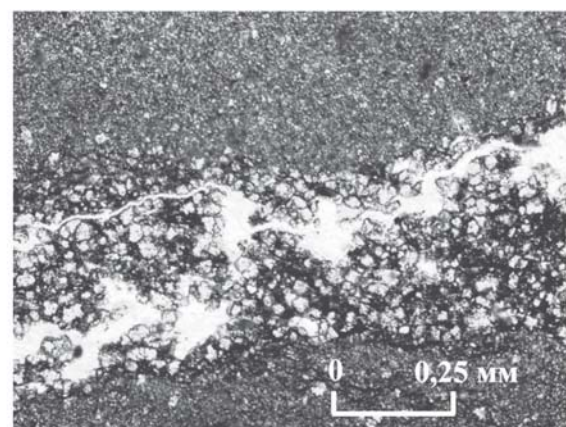
В связи с возможным применением волновых технологий на больших глубинах (более 4 км) и необходимостью использования данных минерального состава пород-коллекторов и их пустотного пространства в акустических исследованиях, были пересмотрены шлифы (большие и стандартные) из ряда скважин. Особо обращено внимание на те интервалы отбора керна, где обнаружены признаки УВ (запах бензина, нефти на свежем сколе), а данные ГИС коллектора не показали. Необходимо было выяснить причину этого (малый объём пустот, малая их сообщаемость), так как продуктивные интервалы не вошли в площадь подсчёта, что отразилось на общей заниженной оценке ресурсов УВ.

В скв. 212-Северный Вуктыл в подрифовых отложениях среднефаменского возраста результаты анализа шлифов в долб. 53 и 55 показали присутствие пористых и трещиноватых известняков, насыщенных УВ (рис. 1).

Керн с запахом нефти. Известняки микрозернистые, без органических остатков, с системами мелких кальцитовых жилок, с жеодами с крупными кристаллами кальцита в данной части разреза, возможно, имеют хемогенную природу. В фаменском море могли существовать условия, подобные современным, с уровнем кислотности воды (рН) не менее 8.1—8.3 ед.



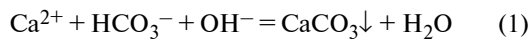
а



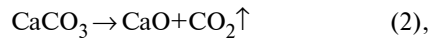
б

Рис. 1. Трещины, вторичные поры выщелачивания и вторичные пустоты расширения, насыщенные углеводородами и открытые в среднефаменских известняках под органогенным массивом Вуктыльского автохтона в скв. 212-Северный Вуктыл: долб. 53, обр. 2, 100× (а), долб. 55, обр. 3, 40× (б); глубина 5200—5280 м

Из насыщенного раствора осаждался кальций (Ca) в виде кальцита (формула 1) [3].



Впоследствии пластовые воды приобрели свойство кислых растворов, благодаря разложению рассеянного органического вещества (РОВ) в нижележащих насыщенных органическими остатками породах. Продукты реакции разложения РОВ привели к увеличению количества иона гидрокарбоната (HCO_3^-). Повышение кислотности раствора привело к растворению в нём карбоната кальция, а именно, минерала кальцита. Современные пластовые воды в семилюкско-турнейском водоносном комплексе в районе исследований представляют собой кислые рассолы (рН не превышает 5 ед.) хлоридно-натриевого состава, хлоркальциевого типа (по В. А. Сулину). То есть кальцит в породах продолжает растворяться, выделяя углекислый газ (формула 2)



чему также способствуют и высокие пластовые температуры и давления (Тпл. до 90 °С, Рпл. до 50 МПа и выше). Присутствие в водах ионов магния (до 2500 мг/л) способствует образованию доломитов (формула 3) [3]:



В шлифах наблюдается множество очень мелких первичных пор, а также более крупных (до 0.05 мм и более) пор растворения по ходу трещин (рис. 1). Из-за тонкости трещин и не сообщаемости большинства пор между собой, к пласту, чтобы он стал коллектором (породой, способной вмещать и отдавать флюид), необходимо применить современные способы активизации [1].

На больших глубинах, превышающих 4 км, опыта российских исследователей по волновым воздействиям на пласт пока не существует ни на стадии разведки, ни на стадии разработки залежей УВ. Это дело ближайшего будущего. Первое, с чем придётся столкнуться и считаться — это минеральный состав пород-коллекторов и флюидоупоров и реакция минералов на волновые воздействия разной частоты и мощности.

В среднефаменских подрифовых известняках присутствуют, помимо литогенетических трещин (в том

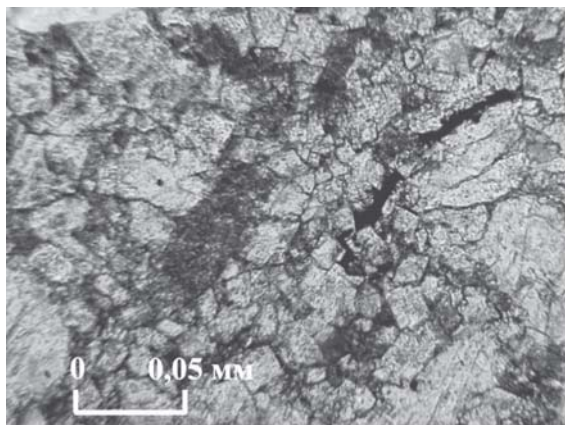
числе трещин усыхания первичных хемогенных илов), тектонические, открытые и насыщенные углеводородами, шириной до 0.5 мм и более (рис. 1, б). К таким трещинам приурочены зёрна эпигенетических доломитов размером до 0.08 мм (тонко-мелкозернистые). Трещины могли образоваться, благодаря надвику. Будучи сначала тонкими, они постепенно расширились по мере поступления в них магнийсодержащих растворов, видимо, из других водоносных комплексов со стороны аллохтона. В начальных стадиях своего существования надвиг играл роль проводящей лифтовой (в один конец) зоны. Ионы магния заместили ионы кальция (формула 3). Последние растворились в пластовой воде. Минерал кальцит преобразовался в новый минерал доломит с совершенно иными характеристиками, благодаря новому строению кристаллической решётки.

В нижней части органогенного массива также были установлены интервалы с нефтенасыщенным керном (скв. 212-Северный Вуктыл, долб. 48-52), не подтверждённые данными ГИС, как коллекторы ввиду их низких ёмкостных характеристик (рис. 2). Это преимущественно доломиты. Основными строительными организмами массива являются водоросли, мшанки, криноидеи, фораминиферы, брахиоподы, содержащие в своём скелете карбонат магния до 30 % и более [4]. Доломитизация началась на стадии диагенеза.

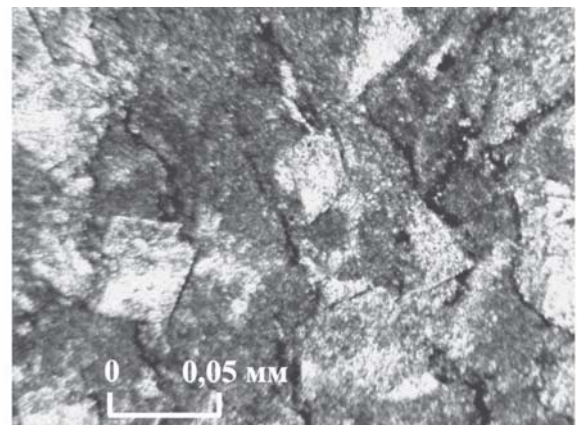
Под воздействием морских и иловых вод на известняковые и известняково-доломитовые осадки образовались первичные кристаллы доломитов. В период катагенеза карбонатные прослои, где уже присутствовали доломиты, интенсивнее всего подверглись процессам эпигенетической (вторичной) доломитизации.

Доломиты тонко-мелкозернистые (0.01–0.10 мм). Трещины, наблюдаемые в шлифах, протягиваются с учётом формы кристаллов доломита, ступенчатые. Ширина их достигает 0.01 мм. Трещиноватость интенсивная. Из-за хорошо сформированных зёрен доломитов в керне внешне они похожи на кварцевые песчаники ввиду присутствия зернистости.

В скв. 228-Вуктыл над органогенным массивом в нижнетурнейских отложениях выделен слой вторичных доломитов, насыщенный нефтью. Он не интерпретируется по ГИС как продуктивный; поэтому опробование ни в процессе бурения, ни в колонне не произведено. По данным петрофизики коэффициент



а

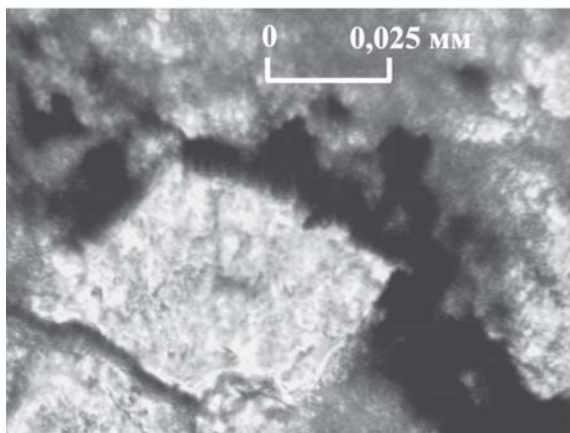


б

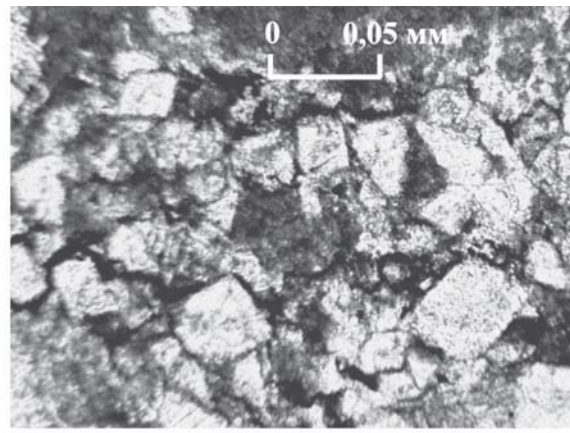
Рис. 2. Трещины в среднефаменских доломитах органогенного массива Вуктыльского автохтона в скв. 212-Северный Вуктыл (100×): долб. 48, обр. 5 (а), долб. 50, обр. 1 (б); глубина 5000–5100 м

ты пористости и проницаемости позволяют отнести слой к коллектору ($K_p = 6.8\% \dots$, $K_{пр} = 0.09 \text{ нм}^2$). Исследования шлифов показали, что порода трещиноватая (рис. 3).

В работе рассмотрено два минерала (кальцит и доломит), играющих важнейшую роль при формировании карбонатных пород-коллекторов для нефти и газа. Кальцит является основным минералом в известняках различного генезиса (хемогенных, органогенных, органогенно-обломочных), доломит — в доломитах чистых и известковистых, присутствуя в значительном количестве в доломитизированных известняках. Помимо кальцита и доломита, в породах практически всегда присутствуют глинистые минералы в разных количествах (мусковит, иллит, хлорит и др. [3]), недооценка которых может привести к потере связи «пласт-скважина».



а



б

Рис. 3. Трещины в нижнетурнейских доломитах над органогенным массивом Вуктыльского автохтона в скв. 228-Вуктыл, долб. 27, обр. 23: 400× (а), 100× (б); глубина 4385—4390 м

Литература

1. Волновые методы воздействия на пласт и призабойную зону газоконденсатных и нефтяных скважин // Тезисы докладов семинара 28 февраля—3 марта 2011 г. Ухта, 2011. 24 с.
2. Антоновская Т. В. Условия формирования и нефтегазоносность неантиклинальных ловушек среднедевонско-турнейских отложений юго-востока Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / Автореф. дис. ... на соискание учёной степени кандидата геол.-мин. наук. Сыктывкар, 2009. 21 с.

Результаты исследований больших и стандартных петрографических шлифов: состава минералов, формы и характера расположения зёрен, межзёрновых пустот, окажут неоценимую помощь [5]:

- 1) на стадии разведки: в выборе химических реагентов при освоении скважин, в уточнении геолого-геофизической модели месторождения (залежи) и фильтрационно-емкостных параметров коллекторов, уточнении интервалов потенциальных коллекторов с целью применения новых технологий для активизации пласта, которые позволят в дальнейшем увеличить площадь подсчёта запасов УВ;
- 2) на стадии разработки: в выборе химических реагентов для обработки пласта, в составлении модели пустотного пространства резервуара с учётом типа коллектора для рекомендаций выбора технологии эксплуатации залежи.

3. Мейсон Брайан. Основы геохимии / Пер. с англ. Т. М. Суцевской; под ред. В. В. Щербина. М.: Недра, 1971. 312 с.
4. Кузнецов В. Г. Эволюция и карбонатонакопление в истории Земли. М.: ГЕОС, 2003. 262 с.
5. Методическое руководство по литолого-петрографическому и петрохимическому изучению осадочных пород-коллекторов / Л. П. Гмид, Л. Г. Белонская, Т. Д. Шибина, Н. С. Окнова, А. В. Ивановская; под ред. А. М. Жаркова. СПб: ВНИГРИ, 2009. 160 с.

БИОЛОГИЧЕСКИ ИНДУЦИРУЕМЫЕ ЦЕМЕНТЫ КАК ПРИЗНАК БИОСФЕРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ

А. И. Антошкина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Antoshkina@geo.komisc.ru

Биологически индуцируемая минерализация является свидетельством того, что образование минералов зависело от условий неорганической среды и от деятельности биологического мира. Процесс биоминерализации состоит в формировании минералов при посредстве молекул, образующихся при жизнедеятельности организмов. Индуцируемая биоминерализация проявляется в том, что биомолекулы выделяются в окружающую среду в процессе нормального или патологического метаболизма. В геологической летописи материальным выражением индуцируемой биоминерализации является образование минералов микроорганизмами.

В эволюции палеозойского карбоната накопления отмечаются довольно продолжительные интервалы распространения нетипичных биогенных карбонатов, знаменующих собой существенные перестройки биосферы. С биотическими и абиотическими событиями связано появление карбонатных образований, отражающих неблагоприятный для существования многих представителей морской биоты интервал в геологической истории, выделяясь расцветом микробных организмов и своеобразных групп эукариот, участвующих в образовании биогенных карбонатов.

Одним из примеров формирования таких специфических карбонатных образований являются микробально-мшанковые, микробально-палеоаплизиновые, микробально-фораминиферово-мшанковые и микробально-филлоидно-водорослевые биоцементолиты — биогенные каркасные известняки, широко распространенные в разрезах севера Урала и других регионах мира [1, 2, 5, 6 и др.]. Важным компонентом этих каркасных карбонатов является биологически индуцированный цемент. Биоцементолиты — биогермная порода, образованная в большей степени биологически индуцированным цементом. В них маленькие или тонкие организмы, которые самостоятельно не сформировали бы каркасы, но обширная и быстрая цементация мягких скелетов, расселявшихся на обильно развитом гетерогенном биокластовом материале способствовала образованию высокорельефных, твердых каркасов на морском дне. По данным изучения ископаемых и современных рифов максимального содержания (до 30 %) биологически индуцированные цементы достигают только в верхнекаменноугольно-нижнепермских органогенных постройках [7].

Изучение биоцементных микробально-палеоаплизиновых структур с помощью метода электронного парамагнитного резонанса показало, что вокруг тела палеоаплизин сначала формировалась биопленка, образующая как бы окантовку темного цвета. Затем полости между организмами постепенно заполнялись синседиментационными цементами из кальция разных структур — от радиально-лучистой до блоковой [4]. Цемент ранних стадий является биологически индуцированным карбонатом, мономинеральным беспримесным продуктом жизнедеятельности аккрецированных на биопленке палеоаплизин кальцимикробов. Органическое вещество здесь является остатками микробов и не несет структурообразующей минерал роли.

Глобальное распространение биоцементолитов в рифогенных образованиях в позднем карбоне и ранней перми, несомненно, контролировалось изменениями физико-химических параметров. Минеральный состав скелетных представителей — мшанок, зеленых водорослей, фораминифер, гидрозой, кальциспонгий — имеет в основном арагонитовый, кальцит-арагонитовый и низкомагнезиально-кальцитовый состав, что свидетельствует о насыщенности океанских вод арагонитом. Начиная с раннего карбона, соотношение Mg/Ca в морской воде сместилось в арагонитовый режим, стали преобладать новые рифостроящие сообщества из водорослей (дактиладиевые, филлоидные), гидроидов и губок (хаетидные, кальциспонгии, сфинктозойные) [8].

Этим, возможно, и объясняется широкое распространение радиально-лучистых крустификационных корок — индикаторов биоцементолитов. Микросталлический цемент, сформировавшийся в результате метаболической продукции кальцимикробов и водорослей, не образывавших крустификационные цементы [6], также является важным компонентом биоцементолитов.

Для этого времени также характерен холодный климат (фаменско-позднетриасовый период фанерозойского icehouse). Изучение изотопного состава по кальцитовым раковинам разных групп бентосных организмов показало, что температура вод в позднекаменноугольных морских бассейнах составляла 13.7—18.9 °С, в ассельских — 6.7—7.7 °С, а в сакмарских — 17.4—23.7 °С [3]. Глобальное понижение уровня моря, связанное с оледенением на Гондване, а также с проявлением мощной пермской фазы герцинского тектогенеза, привело к возникновению обширных областей эрозии. Это в свою очередь повлекло за собой изменение палеоландшафтных обстановок, палеоэкологических условий, повышение континентального сноса и, соответственно, увеличение трофических уровней и усиление биохимической деятельности микробных сообществ.

Литература

1. Антошкина А. И. Рифообразование в палеозое (на примере севера Урала и сопредельных территорий). Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 303 с.

2. Антошкина А. И. Биоцементолиты — важный компонент органогенных построек позднего карбона-ранней перми (на примере севера Урала) // Материалы Второй Всероссийской конференции “Верхний палеозой России: стратиграфия и фациальный анализ”. Казань: КГУ. 2009. С. 42—43.

3. Захаров Ю. Д., Борискина Н. Г., Попов А. М. Реконструкция условий морской среды позднего палеозоя и мезозоя по изотопным данным (на примере севера Евразии). Владивосток: Дальнаука, 2001. 112 с.

4. Лютоев В. П., Антошкина А. И., Пономаренко Е. С. Парамагнитные маркеры стадийности отложения карбонатов палеоаплизиновых биоцементолитов // Мат-лы Всерос. литолог. совещ. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2010. С. 205—207.

5. Пономаренко Е. С., Иванова Р. М. Генезис «червячковых известняков» в нижнепермской органогенной постройке Писанный Камень на р. Унья (Северный Урал) // Мат-лы Всерос. литолог. совещ. Сык-

тывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2010. С. 142—144.

6. Flügel E. Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. Berlin Heidelberg Springer-Verlag, 2004. 976 p.

7. Kiessling W. Secular variations in the Phanerozoic reef systems. In: Kiessling W., Flügel E., Golonka J. (eds.): Phanerozoic reef patterns // SEPM, Spec. Publ., 2002. Vol. 72. P. 625—690.

8. Stanley S. M., Hardie L. A. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1998. Vol. 144. P. 3—19.

ГЕОИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОДДЕРЖКИ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МИНЕРАЛОГИИ

А. Е. Березко, А. Д. Гвишиани, А. А. Соловьев, Р. И. Красноперов,
А. Ю. Лебедев, А. И. Рыбкина

Геофизический центр РАН, Москва

a.berezko@gcras.ru

В ГЦ РАН разработана интегрированная многодисциплинарная геоинформационная система (ГИС), предназначенная для поддержки исследований по наукам о Земле.

Основными задачами проекта являются интеграция в единой геоинформационной среде баз данных по наукам о Земле и создание ГИС с картографическим веб-приложением, обеспечивающим доступ к этим базам геоданных через Интернет [1, 2].

Для информационного обеспечения ГИС используются ресурсы различных научных организаций, в том числе институты РАН, Мировые центры данных (МЦД) Мировой системы данных (МСД), Геологическая служба США (United States Geological Survey, USGS), Британская геологическая служба (British Geological Survey, BGS), Германский исследовательский центр по наукам о Земле (German Research Centre for Geosciences, GFZ), Парижский институт физики Земли (Institut de Physique du Globe de Paris, IGP), Институт окружающей среды и экологической устойчивости (Institute for Environment and Sustainability, IES) под эгидой Центра объединенных исследований Европейской комиссии (European Commission Joint Research Centre, EC JRC) и другие.

В настоящее время база геоданных ГИС содержит более 200 тематических слоев по 17 категориям данных. Значительное количество тематических слоев геоданных и карт, хранящихся в ГИС, может быть использовано для научных исследований в области минералогии.

1. Комплекс слоев по геодинамической основе минерагенической карты России.

По оригинальной методике, основанной на представлениях о геодинамической эволюции земной коры с позиций теории тектоники литосферных плит

и современной теории рудообразования, специалистами ФГУНПП «Аэрогеология» была составлена Минерагеническая карта России и прилегающих территорий [3]. При создании карты было проведено металлогеническое районирование территории, отражающее закономерности размещения полезных ископаемых. При районировании в основу положены геодинамические модели основных типов структурных элементов земной коры: древних континентов, складчатых и складчато-аккреционных поясов и областей, наложенных вулканических поясов. На основе этих данных в среде ГИС была составлена цифровая Минерагеническая карта Российской Федерации и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Она состоит из следующих слоев: геологические границы (основные типы геологических границ), геологические структуры (линейные геологические структуры, геологический возраст структур), карта зон неопределенности, карта изолиний глубин залегания поверхности фундамента, возраста океанической коры и поверхности сейсмофокальных зон (типы изолиний, значения изолиний), карта поясов даек (классификация даек по составу), карта разрывных нарушений (классификация разрывных нарушений по генезису), элементы геоморфологии.

2. Карта месторождений полезных ископаемых.

Данный слой представляет собой цифровую карту месторождений полезных ископаемых (МПИ). На ней отражены все значимые минерально-сырьевые объекты, насчитывающие 8319 месторождений и перспективных проявлений металлических, неметаллических и горючих полезных ископаемых. Атрибутивная информация слоя отражает вещественный состав руд, ранг МПИ, генезис, геолого-промышленный тип, рудоносные структурно-вещественные комплек-

сы месторождения. Для более чем 100 месторождений были составлены дополнительные схематические геологические карты и геологические разрезы (рис. 1).

3. Минерагеническое районирование.

Настоящий слой представляет собой карту минерагенического районирования России и сопредельных государств. Наиболее крупными единицами металлогенического районирования являются металлогенические пояса и провинции, соответствующие складчатым областям, поясам (и их частям), аккреционным складчатым областям, наложенным окраинно-континентальным и современным островодужным вулканическим поясам, древним континентам или их частям. В пределах металлогенических поясов и провинций выделены составляющие их металлогенические области, зоны и районы, которые соответствуют супертеррейнам, террейнам, структурно-тектоническим зонам.

4. Комплекс слоев по карбонатитам и кимберлитам мира.

• Алмазоносные кимберлиты

Атрибутивные данные слоя по кимберлитовым массивам мира (всего около 200 массивов), находящимся в восьми провинциях, включают сведения по 47 геологическим параметрам. Указаны также географическое положение (страна), названия соответствующих субпровинций (районов) и кимберлитовых полей. Помимо собственно кимберлитовых, в число рассмотренных вошли также наиболее изученные лампроитовые комплексы и маджганиты. Различные геологические параметры оценивались либо в абсолютной, либо в балльной арифметической шкале. Тектонические и структурно-морфологические характеристики взяты с опубликованных схем. Для увеличения контрастности отдельных критериев использовались комбинированные параметры: число (сумма) систем глубинных и локальных (коровых)

разломов, контролирующих кимберлитовые поля и отдельные массивы, суммарный структурно-морфологический показатель массива (общее количество подводящих каналов, апофиз, наличие силлов).

• Провинции карбонатитов и кимберлитов

Кимберлитовые (и лампроитовые) провинции — области развития коренной и рассыпной алмазоносности, захватывающие значительные части или целиком площади древних кратонов, в которые входят, главным образом, блоки архейского возраста. В пределах провинций выделяются субпровинции, районы и поля. В ядре их располагаются кимберлиты алмазной субфации, в средней зоне отмечается совместное проявление алмазной и пироповой субфации, на периферии — кимберлиты пироповой субфации и комагматичные им порфиновые ультраосновные породы пикритовой субфации и ультраосновные-щелочные комплексы с карбонатитами.

• Редкометалльные карбонатиты

Слой составлен по 156 массивам мира, в подавляющем большинстве относящихся к рудоносным ультраосновным щелочным с карбонатитами комплексам центрального типа, входящим в восемь провинций, либо приуроченным к срединным массивам или участкам континентального шельфа. Незначительная часть из них принадлежит к линейным щелочно-карбонатитовым комплексам. Количественная информация по 62 геологическим характеристикам массивов представлена в абсолютной и балльной арифметической шкале. Также приведена информация по принадлежности массивов к провинциям, субпровинциям и странам.

Для обеспечения взаимодействия между ГИС с удаленными пользователями создана подсистема визуализации, обеспечивающая отображение тематических слоев (карт), хранящихся в базе геоданных ГИС, операции с картами и управление наборами

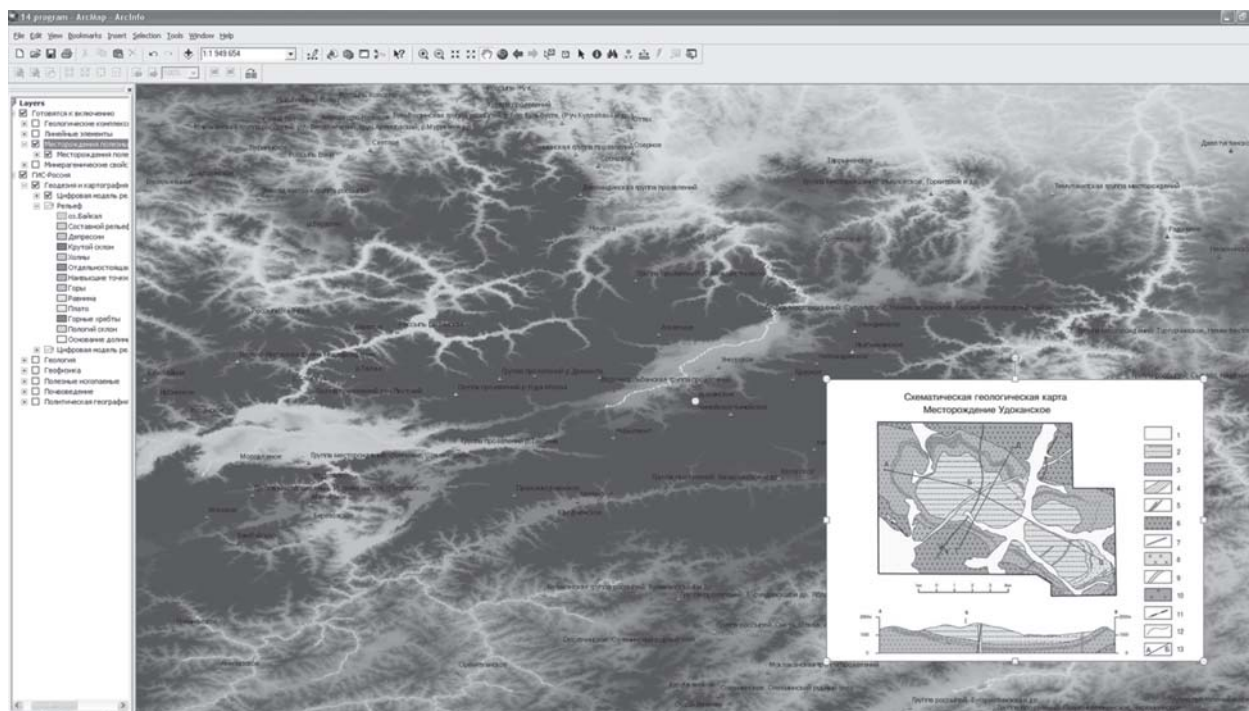


Рис. 1. Визуализация МПИ в ГИС

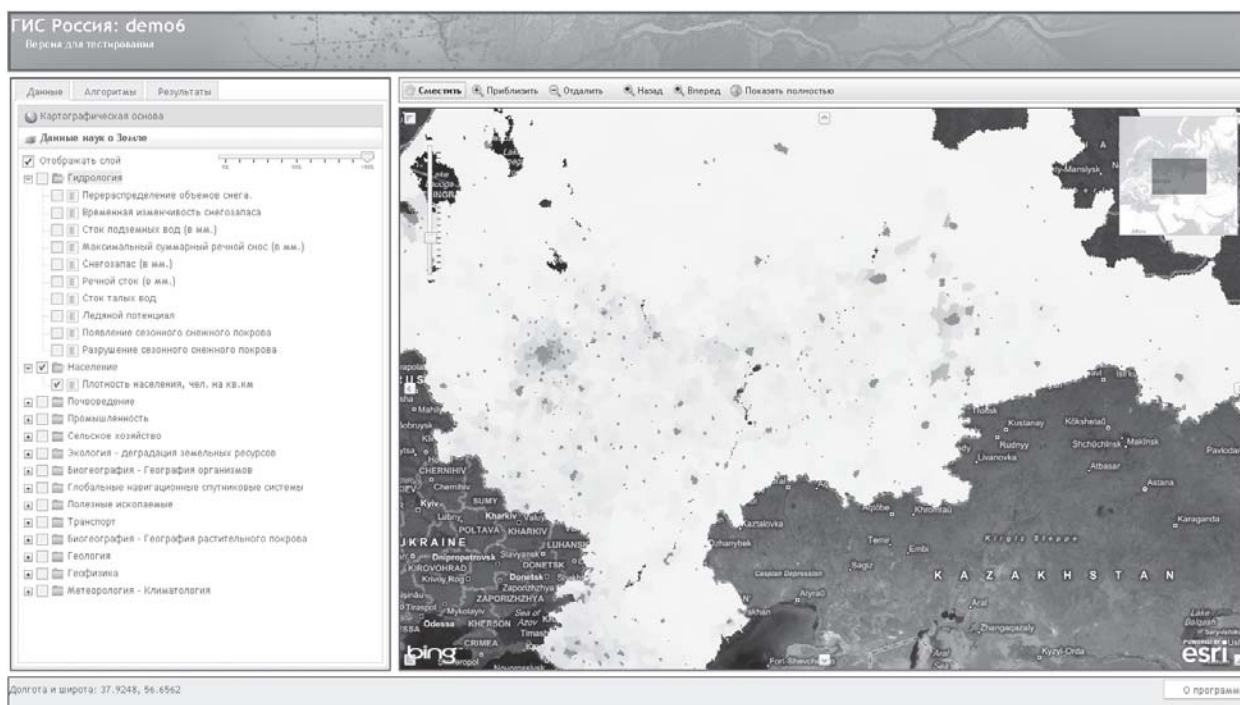


Рис. 2. Картографическое веб-приложение ГИС

геоданных. Основной частью подсистемы является ГИС-приложение, реализованное как картографическое веб-приложение, которое может быть запущено с рабочего места пользователя без установки на него дополнительного программного обеспечения. При этом для выполнения обработки данных и визуализации результатов пользователю достаточно иметь веб-браузер и доступ в Интернет (рис. 2). Все операции выполняются централизованно на ГИС-сервере; пользователю предоставляются только результаты. Таким образом, решена задача публикации базы геоданных по наукам о Земле и обеспечения интерфейса между ГИС и удаленными пользователями [4].

Литература

1. Березко А. Е., Соловьев А. А., Гвишиани А. Д. и др. Интеллектуальная географическая информационная

система «Данные наук о Земле по территории России» // Инженерная экология. 2008. № 5. С. 32-40.

2. Березко А. Е., Рыбкина А. И., Соловьев А. А., Красноперов Р. И. Интеллектуальная ГИС // Вестник ОНЗ РАН. 2009. № 1. NZ3002. doi:10.2205/2009NZ000006. URL: <http://elpub.wdcb.ru/journals/onznews/publications/v01/2009NZ000006.pdf> (дата обращения 01.12.2009).

3. Роднов Ю. Н., Белкина И. Л. и др. Минерагеническая карта России и прилегающих территорий масштаба 1:2 500 000. М.: ФГУНПП «Аэрогеология», 1997.

4. Березко А. Е., Соловьев А. А., Лебедев А. Ю. и др. Интеллектуальная ГИС «Данные наук о Земле по территории России» // Тез. докл. Международной конференции «Искусственный интеллект в изучении магнитного поля Земли. Российский сегмент INTERMAGNET», Углич.

БАКТЕРИОМОРФНОЕ ЗОЛОТО В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Б. А. Блюман, Э. К. Ибрагимова

ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург

boris_blyuman@vsegei.ru, elyaspb@gmail.com

Изучено золото из линейной коры выветривания одного из участков Хэнтей-Чикойской золоторудной зоны Центральной Азии, протянувшейся в северо-восточном направлении от хр. Хэнтей Центральной Монголии до Зачикойской горной страны Западного Забайкалья [1]. В пределах изученного участка не выявлено промышленно значимого коренного месторождения. Проявления коренного золото-кварц-сульфидного полигенного и полихронного оруденения размещены здесь в субстрате терригенной вулканомиктовой толщи условно раннепалеозойского возраста. В результате наложенной в мезозое березитизации сформировались обогащенные золотом участки в палеозойских кварцевых жилах и золотосодержащих березитах, разлитых по субстрату регионально метаморфизованных пород палеозоя. Ареалы березитизации ассоциированы с позднемезозойским дифференцированным дайковым комплексом. Размещение березитов и даек контролируется зонами нарушений субмеридионального простирания. Впоследствии (мел-палеоген-неоген) в этой же зоне размещена линейная золотосодержащая кора выветривания. Позднее (квартер) в южной части линейной коры выветривания формируются долинны базальты, с которыми может быть связана ремобилизация подземных вод и формирование гидрогенной латеральной и вертикальной метасоматической зональности — образование карбонатных метасоматитов — каличе.

Постепенный характер переходов между глинами субстрата и новообразованными по ним карбонатными породами, невыдержанность последних по простиранию в совокупности с результатами петрографического изучения шлифов карбонатных пород и глин позволяют считать происхождение карбонатных пород инфильтрационно-метасоматическим и, соответственно, предполагать, что становление линейной коры выветривания происходило последовательно в два этапа. Первый этап —

формирование (мел-неоген?) субстрата щелнистых глин сиалитной коры выветривания и второй этап (квартер) — формирование по этому субстрату более поздних карбонатных метасоматитов.

Изучению подвергалось золото, выделенное из протолок карбонатных метасоматитов. Пробы весом 8—10 кг обрабатывались на щековой и валковой дробилках, а затем из них на концентрационном столе выделялся тяжелый концентрат. Одновременно эти же пробы отмывались вручную на лотке. Выделенное золото представлено шариками, пластинками и срастаниями шариков и пластинок размерами до 0.5—0.7 мм (рис. 1).

Состав и строение всех типоморфных разновидностей золота были изучены с использованием электронной микроскопии и микрозондового анализа (лаборатория ВСЕГЕИ, прибор CamScan-2300, аналитик В. Ф. Сапега, Е. Л. Грузова).

Рентгено-спектральный микроанализ показал, что их внутреннее строение довольно однородно.

В результате изучения строения поверхности золотин на электронном микроскопе было выявлено, что наряду с «крупными» макроскопически различимыми золотыми шариками в основной массе вмещающей породы и на поверхности золотых пластинок присутствуют их мельчайшие скопления (рис. 2). При увеличении фрагмента одного из шариков золота видно, что он сложен более мелкими шариками, напоминающими «яйцевидную кладку» покрытой пленкой. Сама пленка при ближайшем рассмотрении оказывается состоящей из палочковидных образований, величина которых составляет около 0.5 микрон (рис. 3, табл. 1).

Сложная форма строения поверхности отдельного шарика показана на рис. 4. Внешняя поверхность шарика имеет вид мозаики, а под ней распо-



Рис. 1. Золото из каличе, представленное отдельными шариками и пластинками; срастаниями шариков, срастаниями шариков и пластинок. Максимальный размер срастаний — 0.3—0.7 мм

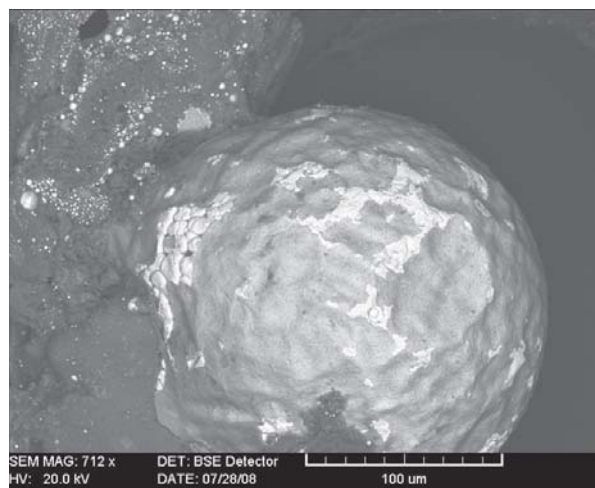


Рис. 2. Золотой шарик, покрытый пленкой на поверхности золотой пластинки. Под пленкой на шарике видны светлые сферические микрочастицы золота



Рис. 3. Фрагмент рис. 2 – увеличенная часть золотого шарика. Составы приведены в табл. 1

лагаются «колониальные» скопления сферических наночастиц золота. При этом составы внешней пленки и «колониальной» внутренней части различается незначительно и состоит из золота и серебра без примеси каких-либо других элементов (табл. 2).

На поверхности шарика в левом нижнем углу (рис. 4) виден «нарост» сложной формы с двумя белыми наночастицами на его поверхности. Состав этого нароста (нижняя графа табл. 2): золото, серебро; повышенные содержания кислорода, азота и углерода могут свидетельствовать в пользу его биогенной природы, так же как и ассоциированно-го с ним шарика золота.

Весьма важно выявленное в каличе присутствие мельчайших (микронных и субмикронных) золотых шариков, которые буквально пропитывают основную массу породы (рис. 5, табл. 3). В точках 4 и 2 проанализирован состав основной массы каличе, а в точках 1 и 3 состав мельчайших шариков, содержащих заметные количества других «примесных» элементов. Своеобразная поверхность основной массы каличе, равномерно распределенные в ней колонии микрошариков, их состав еще раз позволяют предполагать возможное совместное биогенное происхождение и матрицы и золотых шариков.

В докладе обосновывается предположение о биогенном происхождении золота, рассматриваются сведения о результатах экспериментальных исследований, воспроизводящих процесс участия оп-

Таблица 1
Составы золотой пленки и колонии золотых шариков (к рис. 3)

Номера точек	Содержание элементов (вес.%)		
	Au	Ag	Fe
1	80.81	9.70	9.50
2	63.77	12.68	23.55
3	67.14	10.89	21.97
4	87.60	12.05	0.35
5	89.34	10.25	0.41

Таблица 2
Состав золотого шарика и нароста на нем (к рис. 4)

Номера и места точек	Содержание элементов (вес. %)				
	Au	Ag	C	N	O
1	95.54	4.46	н/о	н/о	н/о
2	93.35	6.65	н/о	н/о	н/о
Нарост на шарике	8.17	0.32	21.69	37.88	31.94



Рис. 4. Изолированный шарик золота мозаичным строением внешней поверхности и микросферическими частицами, слагающими внутреннюю часть. На поверхности шарика нарост — агрегатное скопление серого цвета. Составы приведены в табл. 2

Таблица 3
Составы матрицы каличе и матрицы мельчайших золотинок (к рис. 5)

№ точки	Содержание элементов (вес.%)										
	Au	Ag	C	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	O
Матрица каличе											
2	н/о	н/о	8.85	0.41	0.57	7.66	19.42	1.18	0.39	2.93	55.29
4	н/о	н/о	7.53	н/о	н/о	10.67	19.95	1.17	0.38	3.08	54.44
Мельчайшие шарики золотинок в матрице											
1	90.77	7.01	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	2.22	н/о
3	64.45	н/о	3.59	н/о	н/о	10.39	15.17	0.66	2.12	3.62	н/о

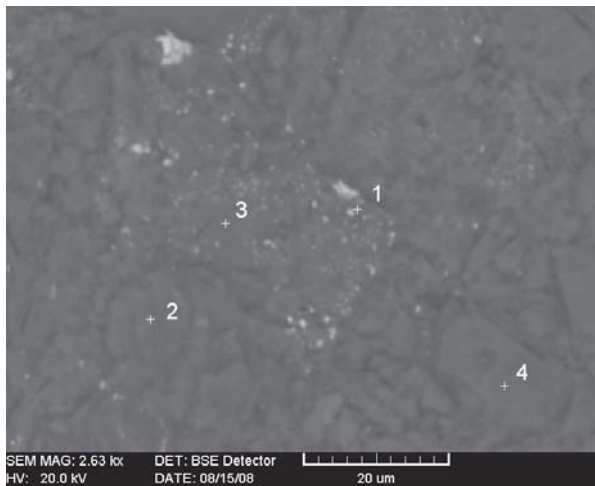


Рис. 5. Матрица каличе, вмещающая скопление мельчайших золотых шариков. Составы шариков и матрицы приведены в табл. 3

ределенного вида бактерий в формировании рудного золота и сведения об аналогичных (биогенных) месторождениях золота в корах выветривания различных регионов.

Литература

1. Блюман Б. А. Биогенное и гидробиогенное золото линейной коры выветривания // Региональная геология и металлогения, 2009. №37. С. 94–106.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ИЗ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БОЛГАРИИ

М. А. Богдасаров¹, А. А. Богдасаров², О. В. Мартиросян³

¹Брестский государственный университет, Брест; bogdasarov73@mail.ru

²Белорусское географическое общество, Брест

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; olgakovaleva1977@mail.ru

В 1950-е годы ископаемые смолы Болгарии, найденные в углях и угленосных породах мелового возраста, были описаны доцентом Софийского университета Д. Минчевым [1], а в 1960-е – изучены С. С. Савкевичем [2] методом инфракрасной спектроскопии. Проведенные последние исследования позволили впервые установить наличие определенных структурных элементов в составе и строении болгарских ископаемых смол. В 2006 году образцы смол из коллекции Минчева–Савкевича были переданы для проведения новых исследований в БрГУ и Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Необходимо отметить, что Д. Минчевым были описаны смолы только из одного местонахождения, а С. С. Савкевичем – из двух, в настоящей работе впервые представлены оригинальные ИК-спектры ископаемых смол из четырех местонахождений Болгарии, в т. ч. из тех, что были описаны ранее [1, 2].

Инфракрасные спектры получены на ИК-спектрометре Инфралюм ФТ-801. Образцы готовились путем прессования 1.5–3.0 мг смолы с 800 мг оптически чистого КВг в обойме диаметром 20 мм в специальной пресс-форме под давлением с откачкой воздуха. Для устранения гигроскопичности среды применялся гексахлор-1.3-бутодиен. Все образцы были сняты в диапазоне волновых чисел 4000–500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Образец МБ-046 – серо-желтый непрозрачный, приурочен к туронским углисто-глинистым отложениям; люминесцирует темно-лиловым с розовым

оттенком свечением, на свежих сколах – более интенсивным. Образец МБ-047 – желто-коричневый полупрозрачный, обнаружен в альбском серо-зеленом глинистом мергеле; прозрачные участки, особенно на свежих сколах, люминесцируют интенсивным голубовато-белым свечением, непрозрачные – бело-серым. Образец МБ-048 – красно-коричневый полупрозрачный, обнаружен в аптском светло-сером песчанистом мергеле; прозрачные участки, люминесцируют серо-коричневым свечением, непрозрачные – серо-голубым. Образец МБ-049 – серо-желтый непрозрачный, приурочен к сеноманским углисто-глинистым отложениям; люминесцирует молочно-белым свечением со слабым розовато-сероватым оттенком, на свежих сколах – более интенсивным.

Спектры образцов МБ-046 (рис. 1) и МБ-047 (рис. 2) показывают, что в их составе существенную роль играют кислородные соединения, особенно в МБ-046. Кроме того, для обоих образцов характерно наличие соединений со связями С=C ароматического кольца (поглощение вблизи 1600 см⁻¹), в то время как метановые структуры нормального строения (поглощение вблизи 720 см⁻¹) в них полностью отсутствуют. Можно предполагать присутствие в составе образцов терпеновых соединений (интенсивные полосы поглощения 970, 1033, 2800–3100 см⁻¹). Присутствие соединений типа кислот, кетонов, альдегидов не обнаруживается. Структуры типа CR₁R₂ = CH₂, наличие которых свойственно сукциниду и геданиту, в образцах МБ-046 и МБ-047 также отсутствуют (не

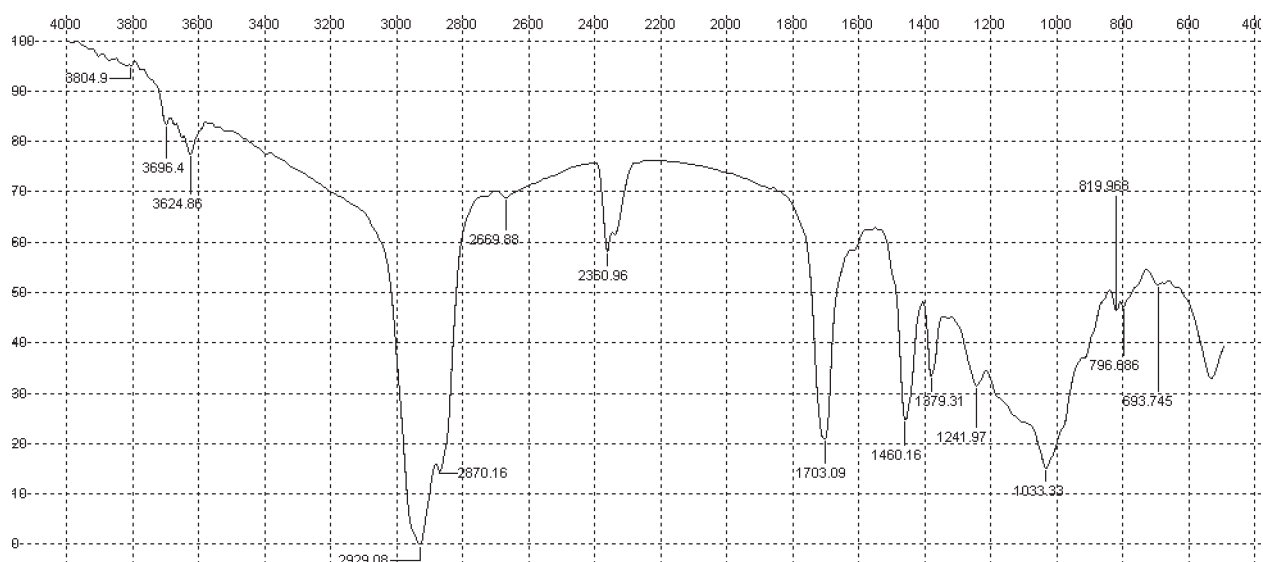


Рис. 1. ИК-спектры образца МБ-046 – Врабча (Трын), Перникская область

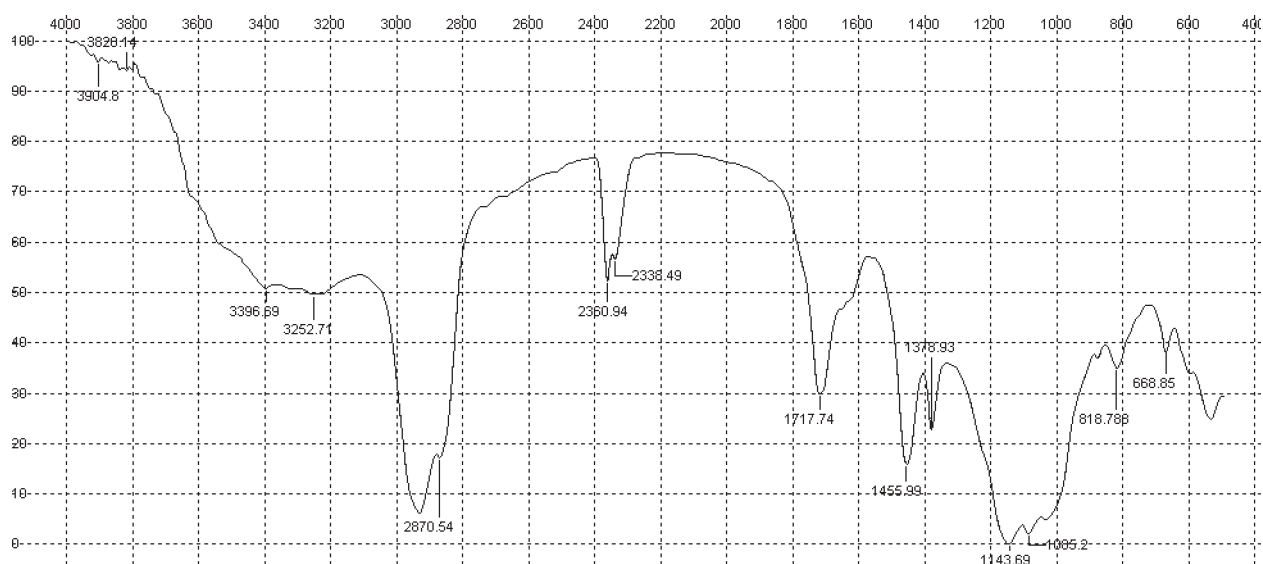


Рис. 2. ИК-спектры образца МБ-047 – Долна-Бешовица, Врачанская область

отмечена полоса поглощения 890 см^{-1}). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что рассматриваемые образцы содержат, по-видимому, моноциклические ароматические структуры (полосы поглощения $693, 1610\text{ см}^{-1}$). Кроме того, полоса при $1458\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ характерна для колебаний скелета ароматических соединений, но эта полоса часто перекрывается сильной полосой деформационных колебаний групп =CH_2 находящихся рядом с карбонильной группой, а также, можно приписать к колебаниям димеризованной карбоксильной группы, а при $1370\text{--}1378\text{ см}^{-1}$ полоса возникает в результате колебаний группы C=O , которая тесно связана с плоскостными деформационными колебаниями группы OH .

Образец МБ-048 (рис. 3) по особенностям спектра также не может быть отнесен к сукциниду или геданиту, хотя, в его составе имеются кислородные соединения, а нормальные метановые структуры отсутствуют. Сравнение спектров прозрачной и непрозрачной частей образца показывает, что различия между ними сводятся к неодинаковому содержанию непре-

дельных соединений: в составе прозрачной части имеются небольшие количества соединений типа $\text{CR}_1\text{R}_2\text{=CH}_3$ (890 см^{-1}) и $\text{CR}_1\text{R}_2\text{=CHR}_3$ (815 см^{-1}), в составе непрозрачной части содержание структур с двойной связью на конце цепи несколько выше, а соединения второго типа отсутствуют. Общее содержание связей C=O в составе обеих частей образца примерно одинаково.

ИК-спектры всех трех образцов имеют низкое поглощение карбонильных групп (в области $1703, 1717$ и 1711 см^{-1} соответственно). Соотношение интенсивностей полос «балтийского зуба» $1250 < 1160\text{ см}^{-1}$ аналогичное румэниду. На ИК-спектрах у МБ-047 и МБ-048 наряду с полосой при 1143 см^{-1} наблюдаются полосы при 1118 и 1086 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям группы OH спиртов или карбоновых кислот (подобные полосы встречаются на спектре борнеола). Полоса при 1030 см^{-1} четко выражена, при этом отсутствует либо слабо выражена полоса при 974 см^{-1} отчетливо наблюдающаяся на спектрах румэнида. Данная область спектра

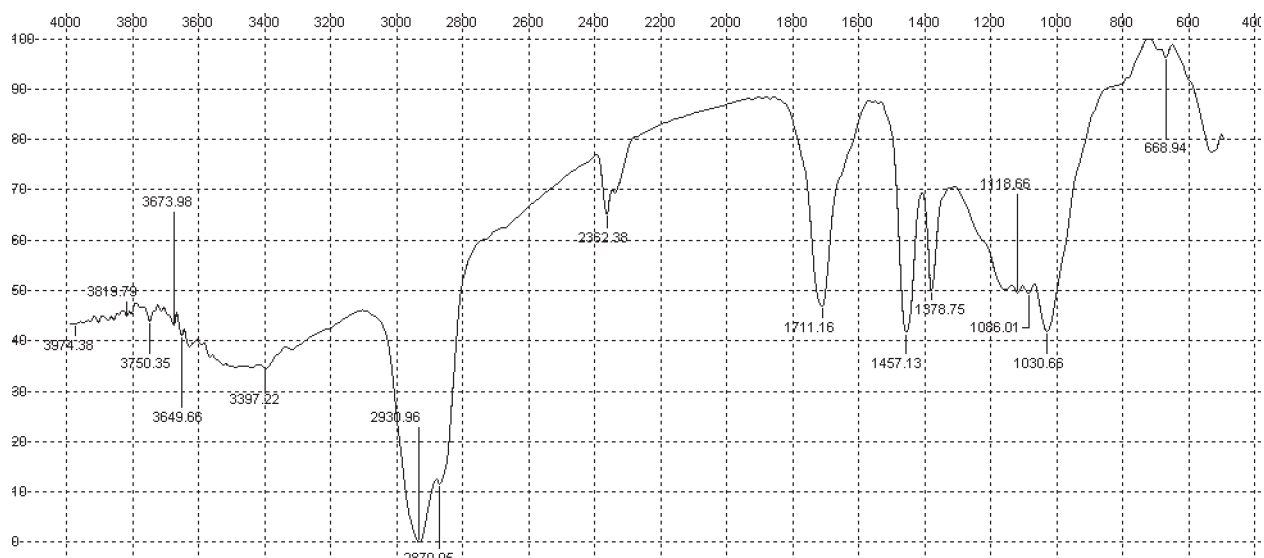


Рис. 3. ИК-спектры образца МБ-048 – Николаево, Плевенская область

для МБ-046, а также то, что полоса при 1241 см^{-1} более четкая, чем у МБ-047 и МБ-048 (где она имеет вид плеча) сближает его со спектром айкаита.

Для всех трех образцов наблюдается слабые полосы при 819 см^{-1} (может указывать на поглощение группы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$) и 668 см^{-1} (характерны для групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ тритерпенов).

В образце МБ-049 (рис. 4) имеются соединения метанового ряда, преимущественно нормального строения (716 см^{-1}), с незначительной примесью непредельных соединений (весьма слабые полосы поглоще-

ния $875, 1050\text{ см}^{-1}$), а также соединения содержащие карбоксильную группу (1708 см^{-1}). Слабые полосы при 1651 и 1606 см^{-1} характерны для колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматических паразамещенных соединений. Полосы при 1456 и 1377 см^{-1} весьма интенсивные.

Изучение ископаемых смол Болгарии методом ИК-спектроскопии показало, что все образцы отличаются друг от друга по составу и строению и, по-видимому, принадлежат к разным типам смол, что требует продолжения исследований в этом направлении.

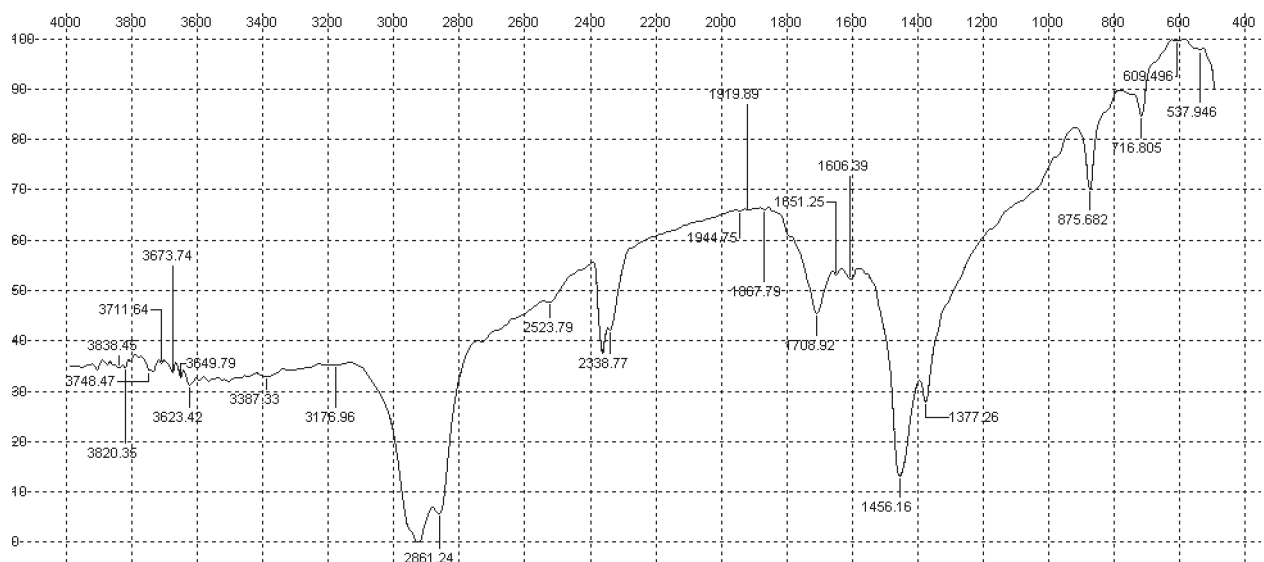


Рис. 4. ИК-спектры образца МБ-049 – Смолян, Смолянская область

Литература

1. Минчев Д. Находка ископаема смола в туронските въглища при с. Врабча, Грънско // Годишник на Софийския университет, Геолого-географски факултет, Геология (1956/57). 1958. Т. 11, № 2. С. 49–51.

2. Савкевич С. С., Шах И. А., Шейнерман Н. А. Изучение ископаемых смол Трынского района (Болгария) методами молекулярной спектроскопии // Списание на Българското геологическо дружество. 1969. Год. XXX, Кн. 1. С. 47–53.

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ТКАНЯХ МОЗГА, ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОГО РЕЗОНАНСНОГО МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ

А. Б. Брик

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

abrik@voliacable.com

Известно, что благодаря процессам биоминерализации в различных биологических тканях формируются наноразмерные магнитоупорядоченные частицы [1-3]. Эти магнитные наночастицы связаны, в основном, с гидроксидами и оксидами железа. В работах [2, 3] приведены экспериментальные данные подтверждающие наличие магнетита как в простейших организмах (магниточувствительные бактерии) так и в тканях мозга человека. Имеются убедительные доказательства того, что в организме магниточувствительных бактерий имеется внутренний «магнитный компас», который позволяет им ориентироваться в пространстве вдоль силовых линий магнитного поля Земли [3]. Этот компас состоит из выстроенных в ряд близкорасположенных наночастиц магнетита. Предполагают, что навигационные способности рыб, птиц и насекомых в значительной степени связаны с биогенным наномагнетитом [3]. Предполагают также, что биомагнетит играет важную роль в хранении и обработке информации в тканях мозга [1]. Вместе с тем функциональная роль магнитоупорядоченных наночастиц, локализованных в биологических тканях, остается дискуссионной. Дискуссионными остаются также вопросы, связанные с механизмами аномальных динамических эффектов, зарегистрированных на магнитных наночастицах, локализованных в тканях мозга [1]. Целью данной работы является качественное объяснение механизма аномальных эффектов, описанных в работе [1].

В тканях мозга и в других биологических тканях, содержащих нейроны, с помощью магнитного резонанса (трехсантиметровый диапазон, комнатная температура) можно зарегистрировать сигналы обусловленные магнитоупорядоченными минеральными наночастицами. В ситуациях, когда микроволновая мощность превышает критические значения ($P_{cr} \approx 80$ мВт) эти магнитные частицы демонстрируют наличие особых свойств. Если мощность микроволнового поля становится большей, чем критическое значение ($P > P_{cr}$), то на контуре исходных резонансных сигналов появляются дополнительные линии, фаза которых противоположна фазе основной резонансной линии. Интегрирование экспериментальных спектров (представляющих собой первую производную линии поглощения микроволн исследуемым образцом) показывает, что при $P > P_{cr}$ на контуре исходных резонансных сигналов появляются зоны, форма которых близка к параболе. Появление дополнительных линий, обусловленных сильным резонансным микроволновым полем (при $P > P_{cr}$), имеет пороговый характер. Если микроволновая мощность возрастает, то количество дополнительных ли-

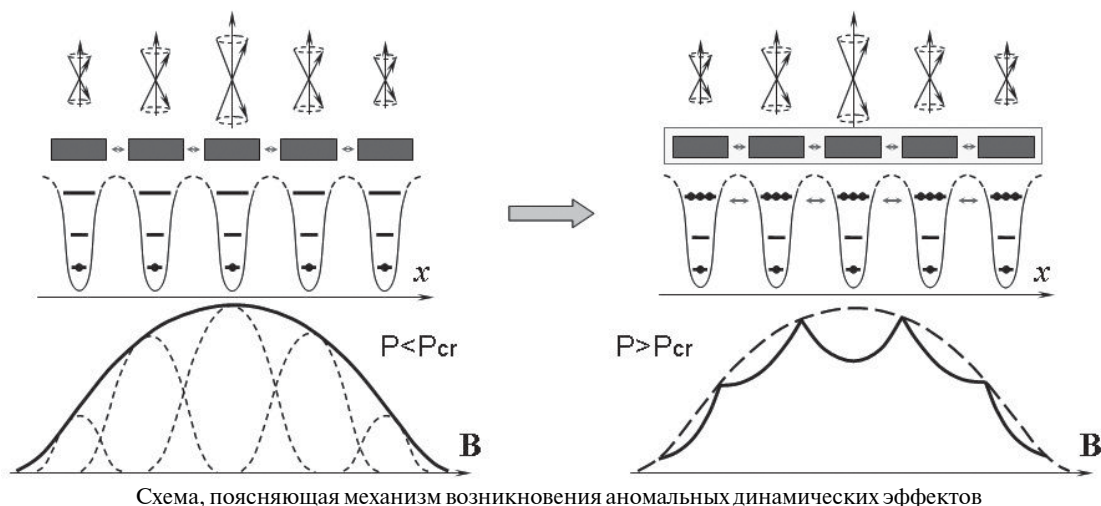
ний (и соответственно количество параболических зон) увеличивается, но ширины отдельных зон остаются приблизительно одинаковыми и равными примерно 1.6 мТл.

Рассматриваемый эффект, связанный с появлением указанных зон на контуре исходной линии поглощения, наблюдается при комнатной температуре. Небольшое нагревание образца (несколько градусов) ведет к уменьшению величины критической мощности, что облегчает регистрацию данного эффекта. При охлаждении образца, наоборот, для наблюдения эффекта требуются более высокие значения микроволновой мощности. Кроме того, при понижении температуры резонансные сигналы уширяются и сдвигаются в область низких полей. Перечисленные факторы делают наблюдение описываемого эффекта (при понижении температуры) затруднительным или невозможным.

Согласно работе [1] при $P > P_{cr}$, поглощение микроволновой мощности в области параболических зон уменьшается и становится меньше, чем при $P < P_{cr}$. Уменьшение поглощения эквивалентно увеличению добротности микроволнового резонатора, в котором находится исследуемый образец. Увеличение добротности резонатора может быть связано либо изменением характеристик поглощающей системы (ведущих к уменьшению поглощения) либо с генерацией (излучением) микроволн исследуемым образцом.

В работе [1] отмечено, что перечисленные выше динамические эффекты подобны эффектам, которые связаны с когерентными макроскопическими квантовыми состояниями в сверхпроводящих материалах и, в частности, в контактах Джозефсона. На этом основании в работе [1] сделаны выводы, что сильное резонансное поле переводит систему взаимосвязанных магнитных наночастиц, локализованных в тканях мозга в макроскопическое квантовое состояние при комнатной температуре.

На рисунке представлена модель, которая поясняет механизм перехода системы взаимосвязанных магнитных наночастиц в макроскопическое когерентное квантовое состояние. Левая и правая части рисунка соответствуют ситуациям, когда мощность резонансного микроволнового поля меньше ($P < P_{cr}$) и больше ($P > P_{cr}$) критического значения. На рисунке изображена (в виде прямоугольников) система взаимосвязанных магнитных наночастиц выстроенных в линию (вдоль оси x). В верхней части рисунка проиллюстрирована прецессия магнитного момента наночастиц вокруг внешнего магнитного поля. Линия поглощения микроволновой мощности (нижняя часть рисунка) зависит от внешнего магнитного поля, индукция которого обозначена буквой **B**.



Линия резонансного поглощения микроволн представляет собой суперпозицию сигналов, обусловленных отдельными наночастицами (эти сигналы изображены штриховыми линиями). Резонансное микроволновое поле возбуждает в наночастицах спиновые волны, что можно рассматривать как продуцирование квазичастиц-магнонов. Магноны локализованы в объеме наночастицы, соответственно можно считать, что магноны находятся в потенциальных ямах, изображенных в средней части рисунка. В пределах потенциальных ям имеется несколько электронно-колебательных уровней. При небольших уровнях микроволновой мощности (и соответственно при низкой концентрации магнонов), магноны находятся в основном на нижних энергетических уровнях (кружочки на нижних уровнях в потенциальных ямах).

При увеличении мощности резонансного поля растет поглощение микроволн и соответственно растет концентрация магнонов в наночастицах. При этом значительное количество магнонов оказывается на возбужденных электронно-колебательных уровнях (кружочки на верхних уровнях в правой части рисунка). Предполагается, что волновые функции возбужденных состояний достаточно делокализованы в пространстве, что делает возможным туннелирование магнонов (спиновых возбуждений) между разными потенциальными ямами (двойные стрелки между потенциальными ямами). При некоторых критических концентрациях магнонов соседние наночастицы могут переходить (благодаря интенсивному туннелированию) в когерентное состояние, при котором фазы спиновых волн в соседних наночастицах оказываются взаимосвязанными. При этом макроскопическую систему магнитных наночастиц можно характеризовать единой волновой функцией. Соответственно система взаимосвязанных магнитных наночастиц, охваченных интенсивным туннелированием, переходит в единую когерентную систему, что схематично отражено на рисунке. Передача энергии (спиновых возбуждений) от наночастиц, находящихся в условии резонанса, к другим наночастицам эквивалентно излучению энергии резонирующей наночастицей, что ведет к появлению излучательных зон (колоколооб-

разные линии с обратной фазой) на контуре линии поглощения (изображенной пунктиром в правой части рисунка). По мере смещения от центра резонансной линии, вероятность индуцированных переходов уменьшается (за счет множителя, связанного с функцией формы) и соответственно уменьшается концентрация магнонов. Поэтому для появления эффекта на крыльях резонансной линии требуется увеличение мощности микроволнового поля. По этой причине количество зон излучения, которые возникают на контуре линии поглощения, увеличивается с ростом микроволновой мощности, при которой происходит прохождение через резонансную линию.

Важно подчеркнуть, что известные макроскопические квантовые состояния удобно наблюдать только при низких температурах ($T = 4.2$ К или $T = 77$ К). Рассмотренный выше эффект реализуется при высоких температурах ($T \approx 300$ К). При понижении температуры образца населенность возбужденных состояний уменьшается. Это требует повышения концентрации магнонов (что бы их населенность на возбужденных уровнях была более критической) и соответственно требует увеличения значения критической мощности резонансного микроволнового поля.

В заключение отметим, что наличие веществ с макроскопическими квантовыми состояниями при $T \approx 300$ К, открывает широкие возможности для различных практических применений, в том числе для решения проблем, связанных с квантовыми компьютерами.

Литература

1. Brik A. B. Magnetic biominerals localized in brain tissue: anomalous properties, possible functional role and synthetic analogues // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2010. V. 11. Supplement 1 «Scientific Horizons». S46 – S61.
2. Kirschvink J. L., Kobayashi-Kirschvink A., Woodford B. J. Magnetite biomineralization in the human brain // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1992. V. 89: P. 7683–7687.
3. Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism / Eds. J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden. New York; London: Plenum Press, 1985. P. 405.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ В АЛМАЗАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е. А. Васильев¹, В. А. Петровский², А. В. Козлов¹

¹Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербург; *simphy12@mail.ru*

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

Инфракрасная спектроскопия является одним из наиболее распространенных методов исследования алмазов. По спектрам поглощения определяется набор дефектов кристаллической структуры, концентрация и соотношение которых зависит от условий образования и постростовых изменений отдельных кристаллов алмаза. В большинстве кристаллов встречаются полосы поглощения А, В1 и С, вызванные одноименными азотными дефектами, полоса структурно связанного водорода 3107 см^{-1} , полоса с максимумом около 4160 см^{-1} , характерная для коричневых кристаллов. Исходя из современных представлений об образовании и трансформации азотных дефектов, величина относительной концентрации дефектов В1 указывает на температуру и продолжительность постростовой истории алмаза. Известны полосы поглощения, вызванные бором и никелем, но в природных алмазах России они не обнаружены. В кристаллах с дефектами В1 часто регистрируется полоса В2 с максимумом около 1370 см^{-1} и сателлитом при 1435 см^{-1} , обусловленная двумерными дефектами размером до первых микрометров. В спектрах поглощения со значительными системами В1 и В2 выделяются слабые полосы около $1525, 1550\text{ см}^{-1}$. Для представления результатов исследования алмазов этим методом чаще всего используется диаграмма зависимости между степенью преобразования азотных дефектов из формы А в форму В1 от общей концентрации азота, предложенная Вэйном Тэйлором в 1990 году [1]. На этой диаграмме приводятся расчетные изотермы для природного отжига алмаза в течение 3 млрд лет при температуре в диапазоне $1050\text{—}1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Многочисленные результаты исследования алмазов показывают, что диапазон изменения определяемых характеристик может быть очень большим не только при сравнении алмазов из различных месторождений, но и в одном месторождении, так же как и в одном кристалле. Примеры изменения характеристик в пределах одного кристалла многочисленны, но демонстрируют единственный тренд — снижение относительной концентрации дефектов В1 от центра к периферии кристаллов. Остальные параметры, не связанные с этой величиной — концентрация азота, содержание водорода меняются в пределах кристалла незакономерно. Однако величина относительной концентрации дефектов В1 может меняться в объеме одного кристалла от почти 100 % до нуля. Наиболее известный пример таких изменений — алмазы в оболочке, в таких кристаллах вне зависимости от агрегации азота в центральной части, периферия сложена алмазом вовсе не содержащим дефектов В1, что однозначно указывает на многоэтапность и дискретность алмазообразования. Гораздо чаще таких проявлений дискретности в алмазах наблюдается плавное

снижение степени агрегации от центра к периферии [2], что свидетельствует, как это показано на рис. 1, либо о большой длительности (сотни млн лет) роста каждого кристалла, но скорее о том, что температура роста кристаллов превышала $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, в пределах одного кристалла свойства алмаза могут находиться во всем возможном диапазоне изменения определяемых характеристик.

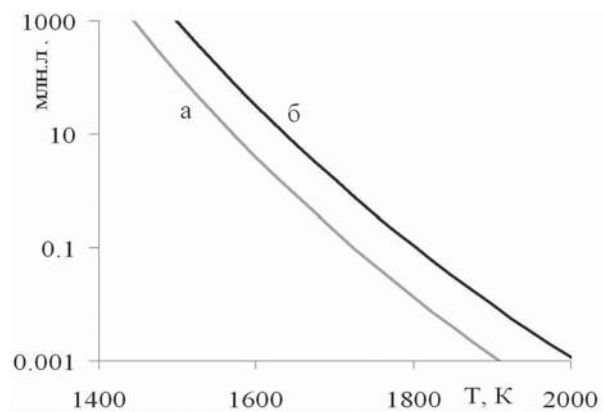


Рис. 1. Расчетная температурная зависимость продолжительности роста кристаллов при концентрации азота 500 ppm и зональности по степени агрегации: а — 10 %; б — 80 %

При исследовании характеристик кристаллов алмаза в пределах одного месторождения, так же обращает на себя очень широкий диапазон их изменения. Так, в алмазах месторождений Малоботуобинского района среднее значение концентрации азота и степени агрегации составляет соответственно 500—600 ppm и 30—45 %. Между тем в этих месторождениях встречаются плоскогранные октаэдрические кристаллы первой разновидности по Ю. Л. Орлову как с 100 % долей азота в форме В1, причем в спектрах этих кристаллов система В2 отсутствует, так и со 100 % долей азота в форме А [3]. Подобное разнообразие характерно для большинства коренных месторождений. Например, для алмазов кимберлитовой трубки Архангельской средняя концентрация азота около 700 ppm, степень агрегации 25 %. При этом часто встречаются как кристаллы со 100 % степенью агрегации, так и кристаллы с 100 % азота в форме А или 100 % в форме С. На фоне широкого диапазона изменения концентрации азота, степени агрегации, концентрации водорода, в алмазах из большинства исследованных месторождений не удается выделить группы кристаллов с четким разделением, по каким либо параметрам. По-видимому, хотя рост кристаллов может быть многоэтапным даже для алмазов из одного эцлогитового ксенолита [4], по условиям эти этапы накладываются друг на друга и четко не выделяются при исследовании крупных выборок.

Исключением из приведенных закономерностей являются алмазы некоторых коренных месторождений Бразилии, для которых характерен «сверхглубинный» парагенезис включений [5]. В этих алмазах степень агрегации составляет 100 %, причем система В2 отсутствует. Экстремальные даже для алмаза температуры образования этих кристаллов обусловили их однородность по агрегации азота. Однако концентрация азота в этих алмазах изменяется от 0 до 1000 ppm, а коэффициент поглощения структурно связанного водорода изменяется в широких пределах и достигает 10 см^{-1} .

Если рассматривать кристаллы алмаза из аллювиальных россыпей Бразилии, то среди них встречаются как кристаллы со 100 %, так и с близкой к нулю степенью агрегации азота, причем без явного выделения отдельных групп, следовательно по термической истории эти кристаллы весьма разнообразны. Аналогичные результаты получены при исследовании кристаллов алмаза из красновишерских россыпей Урала, где коренные источники до сих пор не обнаружены. Среди этих кристаллов отмечаются как индивиды с близкой к 100 % степенью агрегации азота, так и кристаллы с близкой к нулю степенью агрегации азота (рис. 2).

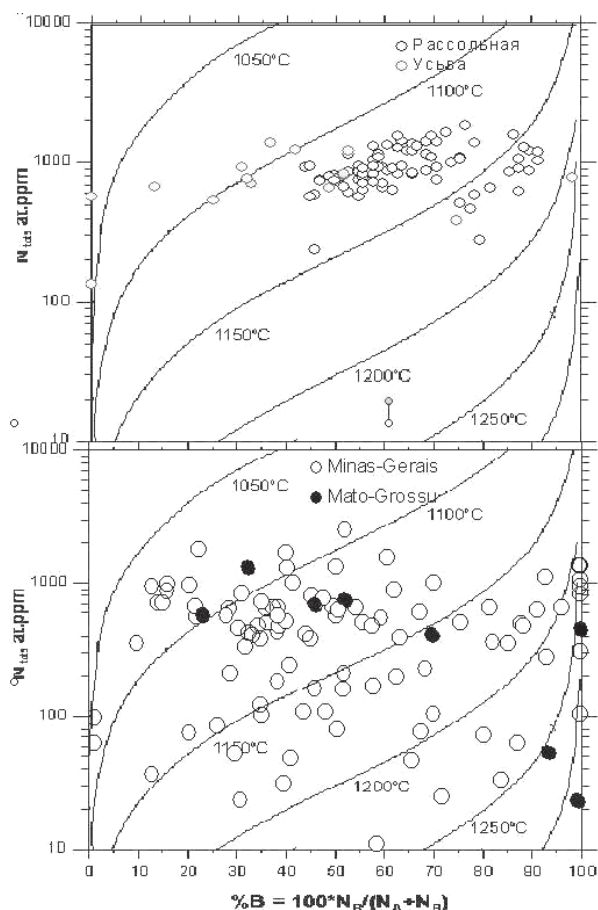


Рис. 2. Степень агрегации азота в алмазах из россыпей Урала и Бразилии

Анализ параметров, определяемых методом инфракрасной спектроскопии показал, что при сравнении коллекций из различных коренных месторождений Якутии наиболее характеристическими являются средние по выборке значения положения максимума и коэффициента поглощения полосы В2 [6]. В соответствии с моделью образования центров В2 по механизму распада твердого раствора, эти параметры зависят не только от постростовой термической истории кристаллов, но в значительной мере от температуры их роста. При представлении на соответствующей диаграмме выделяются области месторождений Малоботуобинского района, Далдыно-Алаkitского района, россыпей севера Якутской алмазоносной провинции.

Таким образом, как в объеме отдельных кристаллов, так и среди кристаллов из одного месторождения, и тем более среди кристаллов из месторождений одного района регистрируются практически все возможные значения параметров, определяемых методом инфракрасной спектроскопии. Этот факт указывает с одной стороны на многоэтапность и возможную дискретность кристаллов, а с другой стороны — на локальность геологических процессов, связанных с образованием алмазов и формирование алмазных месторождений, на гетерогенность среды алмазообразования, которая выразилась в широком изменении примесного состава кристаллов алмаза по азоту и водороду.

Литература

1. Taylor W. R., Jaques A. L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *Am. Mineral.*, 1990. V. 75. P. 1290–1310.
2. Васильев Е. А., Софронев С. В. Зональность в алмазах кимберлитовой трубки «Мир»: данные ИК-Фурье спектроскопии // *Записки РМО*, 2007. № 1. С. 90–101.
3. Помазанский Б. С., Богуш И. Н., Васильев Е. А., Данилова О. В. Особенности внутреннего строения алмазов типа IaB1 // *Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге 21 века*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. С. 237–240.
4. Степанов А. С. Процессы образования алмазов в ксенолите эклогита с контрастным составом. Автореф. дисс. канд. г.-м. н. Новосибирск, 2008. 16 с.
5. Kaminsky F. V., Zakharchenko O. D., Davies R. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grossu // *Contrib Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 734–753.
6. Богуш И. Н., Митюхин С. И., Васильев Е. А. Новые данные по инфракрасной спектроскопии алмазов из промышленных месторождений Якутии // *Записки горного института*, 2009. Т. 183. С. 167–173.

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В РАКОВИНАХ НУММУЛИТИД И ИЗВЕСТНЯКАХ ПЕРЕХОДНОГО ИПРСКО-ЛЮТЕТСКОГО ИНТЕРВАЛА БАХЧИСАРАЙСКОГО РАЗРЕЗА (КРЫМ)

О. С. Ветошкина¹, Е. Ю. Закревская²

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

²Государственный геологический музей РАН, Москва; *zey@sgm.ru*

Современные методы стратиграфии включают, кроме палеонтологического и литологического, геохимико-минералогические исследования, в которых анализ стабильных изотопов углерода (^{13}C) и кислорода (^{18}O) биогенных карбонатов служит целям установления характера палеогеографических изменений во времени. Несмотря на то, что Бахчисарайский разрез палеогена является одним из типовых в Крымско-Кавказской области, до сих пор его геохимические исследования на современном уровне не проводилось.

Бахчисарайский разрез расположен в пределах второй гряды Крымских гор, которая входит в Альпийскую складчатую область [1]. Горный Крым представляет собой окраинное антиклинальное поднятие (мегаантиклинорий), вытянутое вдоль границы складчатой области и ограничивающей ее с севера Скифской платформы. Меловые и палеоген-неогеновые отложения образуют северное крыло мегаантиклинория Горного Крыма, слагая верхний структурный этаж субплатформенного комплекса. Накопление мелководных терригенно-карбонатных осадков в палеоцене и эоцене происходило в южной части Альминской и Индольской впадин и на разделяющем их Симферопольском поднятии. Бахчисарайский разрез находится в области Альминской впадины и соответственно структурно-фациальной зоны. Сходные со средиземноморскими комплексы бентосной и планктонной биоты в палеоцене и раннем эоцене свидетельствуют о связи Центральнотетического и Крымского бассейнов.

Авторами впервые проанализировано содержание изотопов углерода и кислорода раковин бентосных фораминифер (нуммулитиды, рода *Nummulites* и *Assilina*) и известняков симферопольской и низов новопавловской свит данного разреза. Исследуемый интервал содержит следующие лито- и биостратоны: 1) верхнеипрские нуммулитовые известняки местных зон *Nummulites nemkovi*, *N. distans*, *N. polygyratus* симферопольской свиты (разрез г. Сувлу-Кая); 2) нуммулитовые известняки зоны *N. polygyratus* («переходные слои»); 3) слои «зоны мелких нуммулитов» новопавловской свиты, представленные пелитоморфными известняками с органическим детритом и целыми раковинами фораминифер, в том числе нуммулитид. Два последних стратона изучены в разрезе у с. Приятное Свидание. В целом нуммулитовые известняки характеризуются мелководными условиями образования в области карбонатной отмели шельфа, которые сменяются более глубоководными условиями открытого шельфа «зоны мелких нуммулитов». На рассматриваемый интервал приходится граница между нижним и средним эоценом (ипрским и лютетским ярусами). Согласно палеонтологическим данным

эта граница проводится либо в верхней части зоны *N. polygyratus* по появлению единичных лютетских видов крупных фораминифер на г. Сувлу-Кая и чуть ниже основания «переходных слоев» в разрезе Приятное Свидание, либо выше, в средней части «зоны мелких нуммулитов», в которой проходит граница между подзонами NP14a и NP14b шкалы по известковому наннопланктону. Последний вариант границы ипра и лютета предложен испанскими стратиграфами и в настоящее время находится на стадии обсуждения [2]. Таким образом, целью настоящего исследования является не только реконструкция палеообстановки в означенное время, но и анализ изменения их параметров (глубины, температуры бассейна) в переходном от ипра к лютету интервале на основе геохимического (изотопного) и литолого-палеонтологического подходов.

Были выполнены исследования соотношения изотопов углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) 14 раковин нуммулитид и 13 образцов вмещающих их известняков. Данные изотопного состава углерода и кислорода карбонатных образцов были получены на масс-спектрометре FinniganDelta V Advantage с применением устройства пробоподготовки GasBenchII. Величины $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ даны в промиллях (‰) относительно международного стандарта PDB [3]. Воспроизводимость параллельных определений величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ была лучше, чем ± 0.1 ‰. Степень постседиментационных изменений раковин нуммулитид в рассматриваемых отложениях была оценена методом полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), а также в петрографических шлифах с использованием оптического микроскопа.

Судя по содержанию Mn и Sr раковины нуммулитид из переходных слоев и новопавловской свиты сохранили первичные изотопные показатели, но несколько изменены в верхах симферопольской свиты (г. Сувлу-Кая). Изотопный состав углерода всех изученных раковин нуммулитид и вмещающих их карбонатных отложений изменяется в пределах от -0.8 до 1.4 ‰, что соответствует морским карбонатам ($-2 \div 2$ ‰). Следует отметить, что изотопный состав углерода, полученный для карбонатов бентосных фораминифер (*Cibicidoides*) и глинистых известняков верхнего ипра – лютета разреза Фортуна Испании колеблется в пределах ($-2.0 \div 0$ ‰) [4].

Величины $\delta^{13}\text{C}$ раковин нуммулитид ($-0.8 \div 1$ ‰) хорошо сопоставляются с обобщенными величинами $\delta^{13}\text{C}$ ($-1.0 \div 1.0$ ‰) полученными для океанических карбонатов раннего-среднего эоцена из пелагических известняков и раковин бентосных фораминифер рода *Cibicidoides* [5].

Напротив, раковины нуммулитид всего изученного разреза и вмещающие их породы, в целом, характеризуются довольно низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ (от -5.7 до -1.6 ‰) по сравнению с усредненными значениями (от $+1$ до 0 ‰) для одновозрастных карбонатов [5]. Однако, полученные величины вполне подобны значениям $\delta^{18}\text{O}$, полученным для раковин *Sibicoides* и *Lenticulina* (от -2.0 до -3.0 ‰), а также карбонатов (от -3.0 до -4.0 ‰) из верхнего ипра-лутета разреза Фортуна [4].

Снижение величины $\delta^{18}\text{O}$ в породах происходит при погружении и/или в метеорных условиях. Обогащение тяжелыми изотопами ^{18}O , наблюдаемое в более геологически древних карбонатах, обычно относят за счет постседиментационного обмена. Однако если снижение величины $\delta^{18}\text{O}$ до -5 ‰ в кровле симферопольских известняков разреза Сувлу-Кая можно объяснить диагенезом, то ее увеличение до -2.6 ‰ также в кровле тех же известняков разреза Приятное Свидание, скорее всего, отражает климатические изменения.

Получены сложные кривые изменения соотношения изотопов углерода и кислорода в карбонатах раковин нуммулитид по разрезу, которые не всегда совпадают с кривыми изменения соотношения изотопов вмещающих пород. В нижней части разреза г. Сувлу-Кая при переходе от глинистых известняков к чистым наблюдается небольшое повышение $\delta^{18}\text{O}$ от -4.4 до -4 ‰, что объясняется сменой регрессивного этапа трансгрессивным. В целом небольшое, но скачкообразное снижение величины изотопов углерода и кислорода происходит в кровле симферопольских известняков. Скачок в составе углерода ($\delta^{13}\text{C}$ -0.8 ‰) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ -5.2 ‰) наблюдается в двух раковинах и породе зоны N. *Polygyratus*. Данные образцы различаются присутствием пелитоморфного карбоната и глинистой составляющей и низкими диагенетическими преобразованиями в первом (нижнем), высокими — во втором (верхнем). Нами реконструируется гидродинамически более спокойный режим при образовании осадков нижней части разреза, обмеление бассейна и высокая гидродинамика при образовании осадков более высокого уровня. Последним хорошо объясняется снижение величины соотношения изотопов в кровле симферопольских известняков.

При переходе к верхней части разреза (Приятное Свидание) наблюдается повышение величин $\delta^{13}\text{C}$ и

$\delta^{18}\text{O}$ до $+1.4$ и до -1.6 ‰, соответственно. По нашим данным, повышение величины соотношения изотопов кислорода проявилось в виде трех ступеней. Первое смещение значения $\delta^{18}\text{O}$ в сторону положительных величин наблюдается в начале лутета (примерно подошва «переходных слоев»). Однако, точный выбор времени этого перехода затруднителен, как и амплитуда изменения. Второе увеличение приблизительно на 0.7 ‰ началось в подошве «зоны мелких нуммулитов». И третье увеличение на 0.9 ‰ произошло в середине данной зоны, примерно на уровне горизонта с остатками крабов.

Таким образом, наши данные позволяют утверждать, что повышение величины $\delta^{18}\text{O}$ имело место в начале среднего эоцена. Увеличение соотношения изотопов кислорода, особенно резкое в карбонатах раковин нуммулитид верхов Бахчисарайского разреза, отражает похолодание, которое началось в лутете. Вероятно, данное похолодание связано с зарегистрированным глобальным похолоданием [5] на рубеже ипра и лутета.

Исследования проведены при поддержке Президента РФ ведущих научных школ, грант НШ-7198.2010.5 и гранта Программы Президиума РАН № 16 «Окружающая среда в условиях изменяющегося климата. Экстремальные природные явления и катастрофы».

Литература

1. Гроссгейм В. А., Коробков И. А. (Отв. ред.) Стратиграфия СССР. Палеогеновая система. М.: Недра, 1975. 523 с.
2. Molina E., Alegre L., Apellaniz E. et al. Proposal for the Global Standard Stratotype-section and Point (GSSP) for the base of the Lutetian Stage at the Gorrondatxe section (Spain). Manuscript by the Ypresian/Lutetian Boundary Working Group of the Subcommission on Paleogene Stratigraphy of the International Commission on Stratigraphy, 2010. 44 p.
3. Epstein S., Buchbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale // Geol. Soc. Amer. Bull., 1953. Vol. 64. P. 1315–1326.
4. Molina E., Gonzalvo C., Mancheco M. A. et al. Integrated stratigraphy and chronostratigraphy across the Ypresian-Lutetian transition in the Fortuna Section (Betic Cordillera, Spain). Newsl. Stratigr., 2006. V. 42 (1). P. 1–19.
5. Zachos J., Pagani M., Sloan L. et al. Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present // Science, 2001. V. 292. P. 686–693

СИСТЕМА МИНЕРАЛОГИИ: КЛАССИФИКАЦИИ, ПРОСТРАНСТВА ТОЛЕРАНТНОСТИ, СТРУКТУРЫ

Ю. Л. Войтеховский

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

woyt@geoksc.apatity.ru

Никакая естественная наука не может обойтись без систематизации объектов на стадии эмпирического обобщения. Параллельно развивающаяся теоретическая составляющая науки побуждает периодически пересматривать устройство системы. Минералогия — не исключение. Её общепринятые представления — классификации. Их много, они базируются на конституционном принципе с акцентом на структуре или химическом составе минералов. Но система минералов не обязательно должна быть классификацией. Н. Л. Смирнова [11] показала, что на уровне минеральных видов она может быть представлена как пространство толерантности с образующим отношением частичного сходства химического состава. Повидимому, наименее разработано представление о системе минералов как структуре, т.е. множестве элементов с тем или иным отношением порядка. О двух таких представлениях говорится в данной статье.

Вспомним нововведение, заявленное в «Системе минералогии» [4]. В предисловии к т. I Ч. Пэлач пишет: «Настоящее издание книги явилось по существу совершенно новой работой... Сделаны следующие коренные нововведения: ... новый способ рассмотрения минералов, образующих так называемые серии, заключающийся в описании серии как единого вида» [4, с. 9]. И далее: «Минералы, обнаруживающие непрерывное изменение своих свойств с изменением состава, называются серией и описываются здесь таким же образом, как и вид. В таких случаях естественной минералогической единицей является серия, так как то или иное ее произвольное разделение не дает точного представления о частях серии. Плагиоклазы и шпинели представляют собой примеры серий» [4, с. 13]. В предисловии к т. II К. Фрондель добавляет: «В настоящей работе введено понимание минералов как фаз, которые изменяют свой состав в тех или иных естественных пределах, образуя серии, и в соответствии с этим изменяют и свои свойства. За естественную единицу при описании принята серия. И хотя такое единообразное рассмотрение отдельных видов, образующих серию, весьма эффективно в случае бинарных систем, однако сложность некоторых многокомпонентных систем заставляет считать целесообразным подразделение обширных серий на частные с обоснованно установ-

ленными границами состава и раздельное их описание. Эта трактовка считается особенно желательной, хотя она и не подходит в качестве способа представления, отвечающего требованиям описания для некоторых обычных и важных серий, например таких, как группа кальцита. В то же время отдельные описания сделаны так, чтобы подчеркнуть неразрывную связь между видами, заключенными в серии ... Описательная минералогия в настоящее время перегружена мелкими названиями, а интересы науки, без сомнения, будут лучше удовлетворены при сокращении количества названий и упрощении номенклатуры ... Систематизация номенклатуры таким путем есть естественное выражение концепции изменчивости минерального состава, которая вытесняет старое понимание видов как определенных фаз в основном постоянного состава» [5].

Сегодня наука обладает достаточными математическими средствами для эффективного описания даже таких «сложных» минеральных серий как группа кальцита. По [1, 2, 5, 6, 15], природные твердые растворы не ограничены в парах кальцит-родохрозит, родохрозит-сидерит и сидерит-магнезит, что показано на рис. 1 (слева) в виде графа. Из сравнения размеров ионов предполагается [5, с. 174—175] непрерывная смесимость в парах смитсонит-сидерит и смитсонит-магнезит (рис. 1, в центре), а по наблюдениям составов природных фаз — и в паре смитсонит-родохрозит (рис. 1, справа).

Аналогично, соотношения смесимости в группе шпинели по [13] показаны на рис. 2 (слева). В [16] сообщается, что при экспериментальном синтезе выше 860 °С появляется непрерывный твердый раствор в паре магнетит-герцинит (рис. 2, в центре), а выше 1400 °С — в паре магнетит-хромит (рис. 2, справа). Минеральная серия шпинелидов естественно расширяется за счет ганита $ZnAl_2O_4$. Постепенно накапливаются данные о его твердых растворах с хромитом [9, 18], шпинелью и герцинитом [17]. Сюда же можно включить и редкие бруногайерит $GeFe_2O_4$ и купрошпинель $CuFe_2O_4$ [3].

Еще более интересна серия природных гранатов, в которой на сегодня насчитывается 14 минеральных видов. По данным приведенных выше авторов и [12], соотношения смесимости в ней показаны на рис. 3.

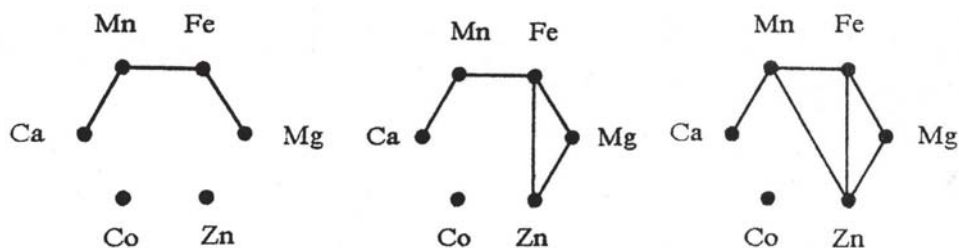


Рис. 1. Соотношения смесимости в группе кальцита: Ca — кальцит, Mn — родохрозит, Fe — сидерит, Mg — магнезит, Zn — смитсонит, Co — сферокобальтит

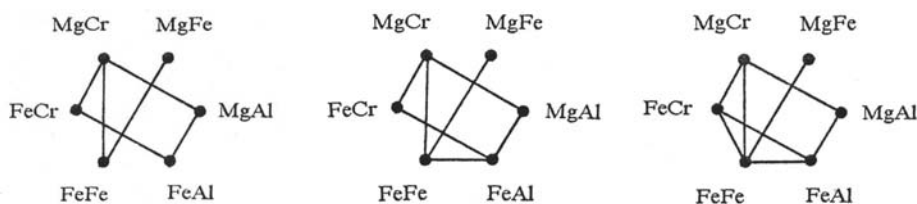


Рис. 2. Соотношения смесимости в группе шпинели: MgCr — пикрохромит, MgFe — магнезиоферрит, MgAl — шпинель, FeAl — герцинит, FeFe — магнетит, FeCr — хромит

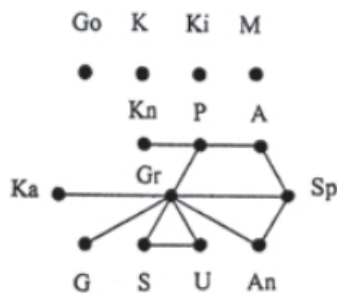


Рис. 3. А — алмадин, An — андрацит, G — гибшит, Go — голдманит, Gr — гроссуляр, К — кальдерит, Ka — катоит, Ki — кимцеит, Кп — кноррингит, М — меджорит, P — пироп, S — шорломит, Sp — спессартин, U — уваровит

По-видимому, на сегодня эта минеральная серия наиболее сложна бинарными отношениями смесимости.

Из примеров ясно, что теоретико-графовое представление решает проблему анализа структуры даже самых сложных из известных минеральных серий, причем не только относительно смесимости в парах, но также в триадах и более сложных симплексах. Конвенциональные правила 50 и 33.3 % [7, 8], делящие минеральные серии на куски — минеральные виды, представляются архаичными. Естественная классификация минералов должна учитывать только естественные границы, автоматически выявляемые минеральными сериями. На уровне минеральных серий — по признаку частичного сходства их структур — система минералогии может быть представлена как метапространство толерантности. Приставка «мета» указывает на то, что здесь минеральные серии рассмотрены в графовом выражении, без вещественной подоплеки. Но главный вывод состоит в другом — эволюции природных минеральных серий в меняющихся физико-химических условиях представимы как разрывы ребер и/или исчезновения вершин графа. Тогда система минералогии представима как полная (по формальному математическому основанию) эволюционная (по сути естественнонаучной интерпретации) структура с отношением нестрогого порядка [14] по признаку вложения графов друг в друга.

Сказанное представляется мне важным. Нескончаемые дискуссии о том, что считать минеральным видом, ясно показывают неблагоприятное состояние дел в этом фундаментальном для минералогии вопросе. Современная ситуация благоприятствует нездоровой гонке за новыми минеральными видами с сопутствующими проявлениями человеческих страстей. При всём уважении к профессионалам, умеющим найти в природе и изучить крошку уникального минерального вещества, нельзя не видеть, что в мине-

ралогии формируется скепсис по отношению к новым минеральным видам, коль скоро не доказано, что они представляют собой первоэлементы, кирпичики, островки несмесимости естественной системы минералов. Полагаю, что остроту вопроса можно ослабить, уравновесив минералогическое трапперство систематическим анализом минеральных серий, как это показано выше.

Недавняя работа [10] даёт нам пример ещё одного представления системы минералогии в качестве структуры с образующим отношением лексикографического упорядочения на множестве ранговых формул химических составов минералов. Последние определены как «последовательности символов химических элементов, расположенных в порядке снижения их атомных содержаний в его (минерала — ЮВ) составе» [10, с. 5]. На первый взгляд — весьма формальное построение. Но заметим, что алфавитом здесь является периодическая система элементов, что принципиально отличает R-каталог от минералогического словаря, составленного по орфографическому принципу.

Нельзя не видеть, что представления о системе минералогии постепенно становятся всё менее однозначными. Это никоим образом не означает утрату определённости. Все задействованные на сегодня и будущие (в чём автор не сомневается) логические конструкции — классификации, пространства толерантности, структуры... — строго определяются на множествах минеральных видов и серий. Их вовлечение в систему минералогии предопределено её внутренней потребностью к всё более глубокому самопознанию.

Литература

1. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. М.: Мир, 1987. 592 с.
2. Бетехтин А. Г. Минералогия. М.: Госгеолтехиздат, 1950. 956 с.
3. Бонштедт-Куплетская Э. М. Новые минералы — члены изоморфных рядов, структурные аналоги известных минералов // Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975. С. 15.
4. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. I, п/том 1: элементы, сульфиды, сульфосоли. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 608 с.
5. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. II, п/том 1: галоиды, карбонаты, нитраты, йодаты, бораты, сульфаты. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 7—8.
6. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
7. Никель Е. Х. Твердые растворы в номенклатуре минералов // Зап. ВМО, 1992. № 4. С. 89—92.

8. Никель Е. Х. Содержание понятия минерал // Зап. ВМО. 1995. № 4. С. 98—100.
9. Осокин А. С. Об аксессуарных цинксодержащих хромитах // Новые данные по минералогии медно-никелевых и колчеданных руд Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1979. С. 89—96.
10. Петров Т. Г., Краснова Н. И. R-словарь-каталог химических составов минералов. СПб.: Наука, 2010. 150 с.
11. Смирнова Н. Л. О системе минералов. Уровни // Вестник МГУ, сер. геол. 1979. № 2. С. 59—63.
12. Соколов Н. В. Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964. 218 с.
13. Соколов Г. А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения // Тр. ИГН АН СССР, сер. рудн. месторожд., 1948. Вып. 97. № 12. 128 с.
14. Шпейдер Ю. А. Равенство, сходство, порядок. М.: Наука, 1971. 255 с.
15. Эссен Э. Дж. Карбонатные твердые растворы и взаимная растворимость их конечных членов применительно к геологической термобарометрии // Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 105—127.
16. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 1. Theory // Can. J. Earth Sc., 1965. V 6-7. № 2. P. 648—672.
17. Spry P. G., Scott S. D. The stability of zincian spinels in sulfide systems and their potential as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits // Econ. Geol., 1986. V 81. P. 1446—1463.
18. Weiser T. Zink- und Vanadium-fuerende Chromite von Outokumpu, Finland // Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1967. H. 7-8. S. 234—243.

РАЗВИТИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКА АЛМАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: ОТ МИНЕРАЛОВ К АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

В. К. Гаранин

Минералогический музей, Москва
vgaranin@mail.ru

Поиски алмазных месторождений неразрывно связаны с развитием шлихоминералогического метода, в основе которого лежат типоморфные признаки как самого алмаза, так и его спутников (индикаторных минералов). Историю развития этого метода можно проследить на примере поиска алмазных месторождений в Якутии. Хорошо известно, что в самом начале интенсивных поисков коренной алмазоносности в Якутии было обращено внимание на широкое распространение в районах поиска (это Мирнинский и Далдыно-Алакитские районы Якутской алмазоносной провинции) граната и ильменита, как потом оказалось, типичных индикаторных минералов кимберлитов, основных пород, с которыми связаны месторождения алмазов в Якутии и в других регионах мира.

И именно пироповая съемка привела известного алмазника-геолога Ларису Попугаеву к открытию первой алмазоносной трубки в Якутии, носящей имя Зарница, а также к открытию в этом регионе еще нескольких месторождений алмаза. Это были 50-е годы прошлого столетия. На тот период типоморфизм состава минералов пока не играл главную роль, т. к. еще не было накоплено систематических данных о составе минералов из кимберлитов. Но уже были очерчены те главные минералы, которые составили основу шлихоминералогических методов поисков кимберлитов (алмаз, оливин, гранат, диопсид, ильменит, хромит). Со дня открытия первых кимберлитовых трубок начался процесс их всестороннего и углубленного изучения, в том числе и минералов из этих пород. Это привело не только к определению спектра составов этих минералов, но и к определению их парагенезисов, в том числе и алмазных парагенезисов.

С середины 60-х годов прошлого столетия в практику минералогических исследований начали внедряться первые электронно-зондовые микроанализаторы, с помощью которых можно было не только определить составы минералов в локальных областях, но и получить новую информацию о включениях в них, о неоднородности минералов, о взаимоотношениях минералов и т. д. с помощью изображений в отраженных (поглощенных), вторичных электронах и рентгеновских лучах соответствующих элементов, что давало возможность судить о генетических условиях кристаллизации минералов.

В конечном итоге, интенсивное изучение широкого спектра минералов из кимберлитов Якутии к середине 70-х годов выявило особый типоморфизм их состава из включений в алмазе, разнообразие составов минералов в соответствии со спектром найденных ксенолитов мантийных пород, некоторые особенности состава минералов из алмазоносных пород и другие. Важнейшей характеристикой минералов, имеющей большое значение с точки зрения поиска кимберлитов, является морфология минералов, которая отличается в зависимости от нахождения в трубке или на поисковом участке. Морфологические особенности минералов начали интенсивно изучаться с начала 70-х годов прошлого столетия, когда в практику минералогических методов изучения минералов начали внедряться сканирующие электронные микроскопы, позволяющие изучать тонкие морфологические особенности минералов с высоким разрешением. Морфология и состав — вот два ключевых параметра минералов, которые широко используются в практике поиска кимберлитов, да и не только кимберлитов, но и других алмазоносных пород. К этому времени в 1974 году

и выходит в свет знаменитая книга тогда еще не академика, но уже известного петролога и минералога Николая Владимировича Соболева «Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии». В этой пионерской на том момент книге была сформулирована идея использования типоморфизма пирропа и хромита из включений в алмазе для оценки алмазоносности кимберлитовых пород и поисковых площадей, а также идея неоднородности состава мантии, в том числе и алмазоносной ее части и, кроме того, идея, что кимберлиты — это своеобразные окна в мантию. Известные диаграммы Н. В. Соболева для пирропа ($\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$) и хромшпинелидов ($\text{Al Cr}_2\text{O}_3\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$), на которых графически выделены области составов пирропов и хромитов из включений в алмазе дунитового и гарцбургитового парагенезисов, на десятилетия определили концепцию развития минералогических методов поиска кимберлитов и лампроитов. К середине 70-х годов был накоплен значительный банк данных по составам минералов из различных кимберлитовых тел Южной Африки и других регионов мира, а также различных мантийных пород, что позволило Дж. Доусону и В. Стефенсу (Dawson, Stephens, 1975, 1977) провести кластерный анализ больших массивов составов клинопироксена и граната из кимберлитов, включений в алмазе и мантийных пород и предложить оригинальную и простую классификацию выделенных групп этих минералов, которая была изложена в известной книге Дж. Доусона «Кимберлиты и ксенолиты в них» (1983). Минералогические критерии Н. В. Соболева и Дж. Доусона на десятилетия определили широкое их применение в практике шлихоминералогических методов поисков кимберлитов. 70-е и 80-е годы прошлого столетия были значительными этапами в интенсивном изучении минералогии кимберлитов, лампроитов и родственных им пород, что определило систематизацию данных о составах минералов из включений в алмазе, сростков с ним и алмазоносных мантийных пород, выявило новые типы перидотитов, пироксенитов и эклогитов, в том числе и алмазоносных.

К середине 80-х годов в практику лабораторных методов изучения минералов и горных пород интенсивно стали внедряться персональные компьютерные системы, которые значительно ускорили процессы обработки данных, включая широкое применение статистических методов для обработки больших массивов данных, в том числе и по составу минералов. К этому времени стало совершенно очевидно, что алмазные парагенезисы, их разнообразие и соотношение определяют алмазоносность того или иного тела, а отсюда стало необходимо при поиске алмазоносных тел учитывать это разнообразие. Кроме того, необходимо было каким-то образом внедрять в технологию поиска компьютерные системы, позволяющие обрабатывать значительные массивы данных с большой скоростью, оперативно с экспресс-анализом этих данных. В начале 80-х годов прошлого столетия в России была открыта новая алмазоносная провинция на севере Европейской части СССР (Архангельская алмазоносная провинция). Перед наукой производственниками была поставлена задача экспресс-анализа и экспресс-оценки алмазоносно-

сти новых объектов. Все это несомненно дало толчок к созданию автоматизированных систем оценки алмазоносности объектов, в том числе и минералогических.

В середине 80-х годов лаборатория месторождений алмаза Геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова под руководством доктора геол.-мин. наук Г. П. Кудрявцевой и кандидата геол.-мин. наук В. К. Гаранина приступили к созданию новой классификации индикаторных минералов кимберлитов с использованием их состава из включений в алмазе, сростков с алмазом, алмазоносных и неалмазоносных перидотитов, пироксенитов и эклогитов. Для оливина, граната, клинопироксена, ильменита и хромшпинели были сформированы банки данных составов (полных электронно-зондовых анализов), проведена их кластеризация и были сформированы химико-генетические группы этих минералов, для которых были рассчитаны дискриминантные параметры, которые позволяли вновь поступающие анализы индикаторных минералов раскидывать по этим классификационным группам. При этом решалось большое разнообразие задач: выявление всего разнообразия составов минералов мантийных пород с привязкой их к тем или иным парагенезисам для тела, объекта, площади, выявление соотношения алмазоносных и неалмазоносных парагенезисов, построение всевозможных гистограмм и графиков. И все это возможно было выполнить с использованием персональных компьютеров. Это был существенный шаг вперед на пути совершенствования шлихоминералогического метода поисков кимберлитов (Гаранин и др., 1991).

Все это дало возможность не только провести минералогическую паспортизацию кимберлитовых тел Архангельской алмазоносной провинции, но и разработать и предложить автоматизированную геоинформационную систему для анализа геологических, петрологических и минералогических данных в этой провинции с формированием стратегических путей поиска новых тел на этой территории.

Параллельно с этим данные химико-генетические классификации с успехом применялись на объектах Якутской алмазоносной провинции, в первую очередь для поиска алмазоносных тел в Мирнинском и Накынском поле силами Ботубинской геологической экспедиции АК «АЛРОСА». По мнению главного геолога компании С. И. Митюхина прямое применение «статистики Гаранина» (это условное название данной технологии в геологических подразделениях АК «АЛРОСА») помогло в открытии нового алмазоносного тела Майское в Накынском поле, где минералогические методы поиска алмазоносных кимберлитов сыграли решающую роль при поиске новых алмазоносных тел после открытия трубок Нюрбинская и Ботубинская. Надо сказать, что уже в 90-е года прошлого столетия и в последующие годы нового столетия были предложены новые технологии поиска алмазоносных тел. Так, например, канадскими геологами было предложено для оценки алмазного потенциала новых тел использовать данные о масштабе распространенности в кимберлитовых породах микроалмазов. Эта технология с успехом используется известной алмазной компанией «Де Бирс» (ЮАР). Для поиска новых тел изве-

стные алмазники-геологи Н. П. Похиленко со своими учениками и С. И. Костровицкий используют схему выделения парагенезисов минералов, исходя из предложенных ими критериев отнесения составов пиропов к тому или иному парагенезису.

Наиболее известная за рубежом в последнее время технология предложена В. Гриффином. Его методика базируется на эмпирически установленной зависимости между содержанием примеси NiO в ультраосновных гранатах и температурой их кристаллизации. Учитывая температурные параметры стабильности алмаза и положение геотермы на момент внедрения кимберлитов, рассчитанное ранее по минеральным равновесиям из глубинных ксенолитов, В. Гриффин определяет температурное «алмазное окно» (для Сибирской платформы в среднем палеозое оно составляет 850—1200 °С). Предполагается, что алма-

зональность источника находится в прямой зависимости от количества зерен гранатов, попавших в этот температурный интервал. Данная методика требует применения для оценки содержания никеля в гранатах новых инструментальных и дорогостоящих методов типа ионного и протонного микрозондов.

Необходимо в заключении сказать, что по мере накопления новых данных о составе минералов как в основных оксидах, так и в микропримесях неизбежно встанет задача создания новых автоматизированных систем поиска алмазоносных кимберлитовых и других пород, учитывающих не только данные о морфологии и составе минералов, но и анализирующих геолого-тектонические, геодинамические, геоморфологические данные в совокупности вместе с минералогическими в единой технологической цепочке. Это вопрос уже ближайшего будущего развития алмазной геологии.

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ФОСФАТОВ, КАРБОНАТОВ И КРЕМНЕЗЕМА В ПРИСУТСТВИИ БАКТЕРИЙ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ И В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Л. М. Герасименко¹, В. К. Орлеанский¹, Г. Т. Ушатинская²

¹Институт микробиологии РАН, Москва; L_gerasimenko@mail.ru

²Палеонтологический институт РАН, Москва; gushat@paleo.ru

В раннекембрийских фосфоритовых бассейнах (Хубсугульском, Монголия и Каратауском, Казахстан) кроме собственно слоев фосфоритов неотъемлемой частью продуктивных пачек являются карбонатные (известняки и доломиты, иногда глинистые известняки) и кремнистые породы. Нередко их суммарный объем намного превышает объем слоев фосфоритов. Представляется важным понять, чем была обусловлена смена состава накапливавшихся осадков, если учитывать, что в соответствии с геологическими, литологическими и палеобиогеографическими данными по древним фосфоритоносным бассейнам, их территории во время накопления фосфоритов располагались в низких широтах и представляли собою обширные мелководные акватории с пассивной гидродинамикой [1, 2].

Как показали исследования древних фосфоритов с помощью сканирующего микроскопа, их накопление происходило, благодаря в значительной степени биогенному фактору. Лабораторные эксперименты по осаждению фосфата кальция в присутствии современных цианобактерий подтвердили этот вывод. Было показано, что: 1. Аэробное и анаэробное разложение некромассы цианобактерий, которое может быть связано со сменой сезонов или со значительным обмелением бассейнов, приводит к повышению концентрации фосфора в среде. 2. При концентрации фосфора 36 мг/л и значении pH 7.5–8 начинается его осаждение в виде фосфата кальция на полисахаридных чехлах, слизи и образующихся биопленках рядом с цианобактериями, а при дальнейшем повышении концентрации фосфора в среде происходит гибель и замещение фосфатом кальция самих трихомов. 3. Процесс фосфатизации имеет большую скорость (часы, первые сутки) [3].

Процесс образования кремнезема в присутствии бактерий изучались разными коллективами и в природных, и в лабораторных условиях неоднократно. Из проведенных разными коллективами наблюдений вытекают следующие положения: 1. При повышенной концентрации кремния в растворе вокруг цианобактерий образуются слизистые чехлы и EPS (Extracellular Polymeric Substances – внеклеточное полимерное вещество). 2. В живых клетках цианобактерий кремнезем осаждается лишь на их чехлах и на образуемой ими EPS. Силицификация слизистых чехлов цианобактерий не приводит к прекращению их жизнедеятельности. Полная минерализация клеток осуществляется в тех частях мата, где произошла гибель клеток цианобактерий. 3. Концентрация кремния в растворе должна равняться или превышать предел насыщения кремния, что в естественных условиях происходит в ходе испарения. 4. Скорость процесса окремнения, как и скорость фосфатизации, велика.

В генезисе и накоплении одних из самых распространенных осадочных пород на Земле – карбонатных – микроорганизмы также играли ключевую роль. Особенно известен вклад цианобактерий в образование строматолитов. Необходимыми предпосылками для образования карбоната кальция являются: 1) значительная масса цианобактерий и бактериальных сообществ, которые в процессе своей жизнедеятельности могут повышать pH среды, 2) их частичное разложение, которое дает большую массу EPS и 3) доступление необходимого количества катиона Ca²⁺, например, за счет испарения. Осаждение второго очень широко распространенного в осадочном чехле Земли карбоната—доломита [CaMg(CO₃)₂] также происходит в при-

сутствии микроорганизмов и при сильно повышенной солености [4].

Так как древние фосфоритоносные бассейны сложены чередованием пачек карбонатов, фосфатов и кремнистых пород, были поставлены эксперименты по изучению последовательности осаждения минералов, когда в растворе, заключающем цианобактерии, имеется смесь ионов кальция, фосфора и кремния.

Опыты проводились в два этапа. На первом этапе исследовалось очередность осаждения кальция и фосфора. В среду, на которой росли цианобактерии, добавлялись ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} , HCO_3^{1-} . При $\text{pH} = 6.5$ осадок отсутствовал (фото 1). Появление минеральных гранул фосфата кальция вокруг цианобактериальных нитей начинается при $\text{pH} = 7$ (фото 2). При $\text{pH} = 7.5$ уже почти все нити цианобактерий окружены частичками фосфата кальция (фото 3), а при $\text{pH} = 8$ виден сплошной осадок, в котором нити цианобактерий почти не различимы (фото 4). И лишь только, когда весь фосфор выведен из среды, а ионов кальция в среде остается достаточно, начинается осаждение карбоната кальция, который образует отдельные скопления поверх фосфатизированных нитей. То есть даже при невысокой щелочности ($\text{pH} = 8-8.5$) при наличии в среде ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и HCO_3^{1-} в первую очередь происходит осаждение фосфата кальция.

На втором этапе опытов в среду были добавлены ионы SiO_3^{2-} . При $\text{pH} = 6.5$ культура продолжала расти и осадок отсутствовал. При $\text{pH} = 7$ происходило быстрое осаждение SiO_2 в виде бляшек (опала) на поверхности живых нитей и окремнение слизи и отмерших нитей, осевших на дно (фото 5). Если величина pH

доведена до 8, то начинается осаждение фосфата кальция между нитями цианобактерий, окруженными чехлами кремнезема (фото 6).

Заключение. Эксперименты по изучению последовательности выделения минералов в растворе, заключающем смесь ионов кальция, кремния и фосфора в присутствии цианобактерий показали зависимость очередности их выделения от небольших колебаний значения pH , от количества присутствовавшей органики и от изменения концентраций ионов в окружающей среде. Наблюдаемое среди толщ древних фосфоритов чередование кремнистых, фосфатных и карбонатных пород по всей вероятности, было связано с частой сменой перечисленных условий в акваториях, где происходило их накопление. Повышение содержания кремния, кальция и фосфора в эпиконтинентальных бассейнах прошлого мог стимулировать площадной сток с суши, окружавшей докембрийские и раннепалеозойские эпиконтинентальные моря. Концентрация перечисленных ионов в этих бассейнах могла повышаться за счет сезонного испарения, или же за счет погибших и разлагающихся цианобактериальных сообществ (как это наблюдается в некоторых случаях и сейчас, особенно в низких широтах). При достижении необходимого содержания перечисленных элементов первым выводился из раствора кремний, а после него могла быть частая смена осаждения фосфата кальция и карбоната кальция.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Происхождение биосферы и эволюция геобиологических систем», РФФИ (проект 08-04-00484) и Научной школы НШ-65493.2010.4.

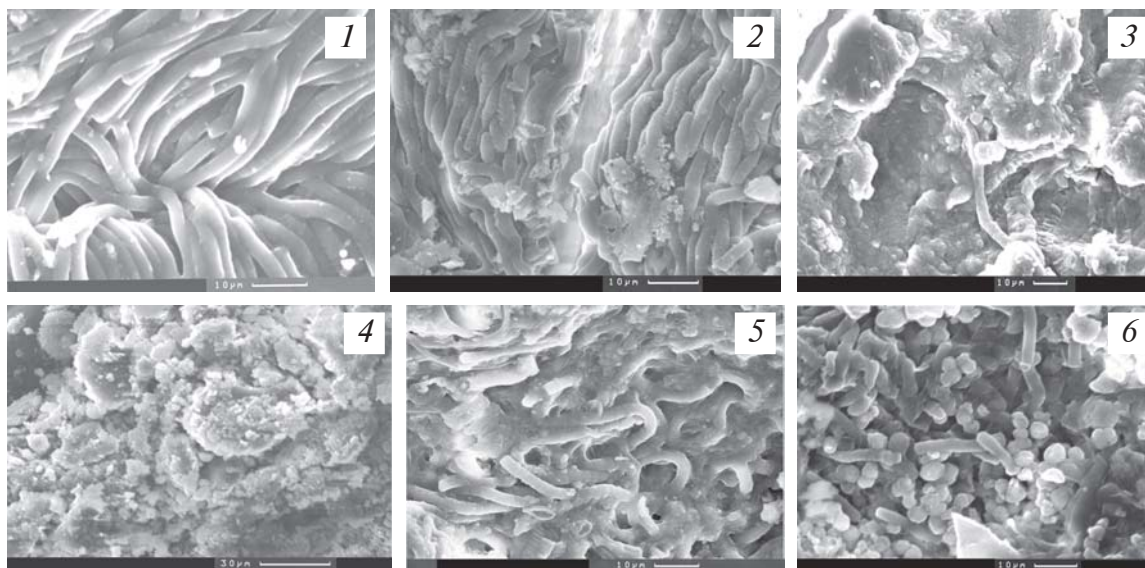


Фото. Нити *Microcoleus chthonoplastes*, выросшие в среде Заварзина: 1 — с добавлением ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и HCO_3^{1-} , $\text{pH} = 6.5$; 2 — с теми же ионами, $\text{pH} = 7$, появление первых минеральных гранул фосфата кальция; 3 — с теми же ионами, $\text{pH} = 7.5$, между нитями и вокруг них осадок фосфата кальция; 4 — с теми же ионами, $\text{pH} = 8$, виден лишь осадок из фосфата кальция; 5 — с добавлением ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и HCO_3^{1-} и SiO_3^{2-} , $\text{pH} = 7$; 6 — с теми же ионами, $\text{pH} = 8$.

Литература

1. Розанов А. Ю., Жегалло Е. А. К проблеме генезиса древних фосфоритов Азии // Литол. и полезн. ископ., 1989. № 3. С. 67–82.
2. Zhegallo E. A., Rozanov A. Yu., Ushatinskaya G. T. et al. Atlas of microorganisms from ancient phosphorites of Khubsugul (Mongolia). Huntsville: NASA, 2000. 167 p.

3. Герасименко Л. М., Заварзин Г. А., Розанов А. Ю., Ушатинская Г. Т. Роль цианобактерий в образовании фосфатных минералов // ЖОБ, 1999. Т. 60. № 4. С. 415–430.
4. Lith Y. van, Warthmann R., Vasconcelos C., McKenzie J. A. Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation // Sedimentology, 2003. V. 50. P. 237–245.

О СТРУКТУРНОМ АСПЕКТЕ СОПОСТАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛОИДОВ

Е. А. Голубев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

golubev@geo.komisc.ru

К минералоидам относят «некристаллические природные соединения, для которых характерно некоторое постоянство состава» [1]. Относительно места минералоидов в общей систематике минерального вещества земной коры существуют разные точки зрения: от признания их альтернативности по отношению к минералам до включения в систематику минералов, либо в качестве состояния, предшествующего кристаллическому, либо как равноправного таксона со своей структурой в общей системе минеральных видов [2].

Несмотря на рентгеноаморфность минералоидов, уже с середины XX века стали распространяться представления о том, что эти вещества представляют собой агрегаты кристаллитов, и только малые размеры последних не позволяют получать дифракционную рентгеновскую картину от них. Последующие исследования показали, что несмотря на то, что значительную часть рентгеноаморфных объектов геологической природы действительно составляют кристаллические вещества с нано- и микроразмерными индивидами, среди них немало и полностью минералоидных, структурные особенности которых ограничиваются лишь ближней упорядоченностью в расположении атомов. Однако ее параметры имеют в значительной степени вероятностный характер, характеризуются сильным разбросом значений, и не могут рассматриваться в качестве однозначной идентификационной характеристики. В силу этого в структурном отношении минералоиды остаются одними из наименее изученных объектов минералогии. При этом, обширная достоверная информация имеется о химических связях, которая добывается спектроскопическими методами.

Природа структурирования представляется различной для органических и неорганических минералоидов [3]. У первых основной причиной некристаллическости является сложность исходного макромолекулярного состава и строения, из-за которых упорядочение сводится лишь к закономерной укладке макромолекул. Даже существенное увеличение в ходе метаморфизации доли углеродной составляющей в таких веществах не приводит к их кристаллизации, способствуя появлению только фрагментарной графитоподобной упорядоченности. У неорганических минералоидов некристаллическость в первую очередь обусловлена термодинамическими условиями формирования, не способствующими масштабной кристаллизации исходного вещества. При этом значительная часть таких веществ проходит стадию коллоидной дисперсности, что определяет многоуровневое строение и возможность упорядочения на структурных уровнях, отличных от атомно-молекулярного. Ярким примером подобного является трехмерно упорядоченная глобулярная структура благородного опала.

В целом, надмолекулярный структурный уровень характерен для значительного числа минералоидов. Данные исследований на текущий момент не позволяют включить в их число лишь природные стекла, хотя информация о наличии в них надмолекулярного строения и ее теоретические обоснования имеются в литературе [3, 4]. В ряде случаев надмолекулы представляют собой в разной степени упорядоченные кристаллиты субмикро- и нанометрового размера, в других случаях – стабилизированные твердым состоянием ассоциации молекул и макромолекул. Особый интерес вызывают минералоиды с периодически-упорядоченными надмолекулярными структурами. Причем закономерное строение такого рода выявлено уже во многих твердых телах геологической природы, как неорганических, так и органических. На основе такого рода исследований в минералоидах можно переходить от изучения только вещества к изучению структурно-вещественных закономерностей.

Т. Н. Попкова [1] предлагала целесообразным считать минералами «подмножество элементов молекулярного уровня организации вещества»: органические и неорганические гомогенные фазы, образовавшиеся в ходе геологических процессов, по степени упорядочения простирающиеся от идеально упорядоченных систем (кристаллов) до идеально неупорядоченных (аморфных). При этом она выделяет три условно-дискретных уровня организации вещества. К первому относится кристаллический. Ко второму отнесен надмолекулярный уровень, в пределах которого его структурные элементы рассматриваются как узлы разной степени упорядоченности надструктуры. При этом собственное строение узлов (надмолекул) не затрагивается. Оно допускается как кристаллическим, так и полностью неупорядоченным. В качестве третьего рассматривается аморфный. В рамках такого подхода практически все минералоиды, кроме стекол, относятся ко второму уровню – надмолекулярно организованных веществ. Существенно, что только для этого уровня Т. Н. Попковой однозначно сформулированы критерии отнесения к нему того или иного вещества. Граница же между кристаллическим и аморфным уровнями оставляется размытой.

Известно, что вещества, имеющие полиморфные модификации или образующие несколько кристаллогидратов, обычно осаждаются из пересыщенных растворов в своей менее устойчивой форме, переходящей затем в более устойчивую. Это явление называется «правилом ступеней» Оствальда. Экспериментально установлено проявление этого правила, например, в процессе неравновесной кристаллизации силикатов, оксидов, гидрооксидов и сульфатов в широком температурном диапазоне [5], что свидетельствует об универсальности его проявления в процессах минералообразования. Это приводит к тому, что практически все вещества, включая и природные, прохо-



Схема структурных взаимоотношений объектов минералогии

дят нанофазную стадию развития при своем формировании. При кристаллизации в системе, отклоненной от термодинамического равновесия, возможно выпадение промежуточных, метастабильных (по определению Оствальда) фаз, которые лишь впоследствии превращаются в окончательные и устойчивые. Несмотря на то, что в большинстве случаев эти стадии являются промежуточными, часть веществ в силу определенных причин стабилизируется и существует в природе, не переходя на конечную стадию формирования кристаллической структуры.

Таким образом, надмолекулярная организация минерального вещества может рассматриваться как своеобразная промежуточная стадия на пути от квазижидкостного аморфного (исходного) вещества к кристаллическому (конечному). Однако конденсация вещества на этом этапе делает его отличным по свойствам как от аморфного, так и от кристаллического. Размерные характеристики надмолекулярного уровня находятся в основном в субмикронно-нанометровой области. Для некоторых веществ их надмолекулярные структурные элементы могут рассматриваться уже как практически завершенные устойчивые элементы строения, препятствующие дальнейшим структурным преобразованиям.

Таким образом, минералы и минералоиды можно рассматривать как подобные в структурном отношении вещества в силу их сходства по признаку регулярности расположения в пространстве слагающих их элементов. Различия проявляются в основном в разных уровнях организации – у минералов это атомно-молекулярный, у минералоидов к атом-

но-молекулярному добавляется надмолекулярный, с соответствующими особенностями для каждого из этих уровней. В связи с этим, трудно представить себе, что минералоиды структурно альтернативны минералам и представляют собой самостоятельный, параллельный ряд эволюции минерального вещества. Это можно проиллюстрировать схемой (см. рисунок), где представлены структурные отношения минералоидов и минералов.

Работа проводилась при поддержке НШ-7198.2010.5, программ ОНЗ РАН № 5, 17, 27, проекта СО РАН (09-с-5-1010).

Литература

1. Попкова Т. Н. О некоторых структурно-энергетических принципах классификации минералов // Записки ВМО, 1984. № 6. С. 683–696.
2. Юшкин Н. П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы / Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. С-Пб.: Наука, 1995. С. 4–14.
3. Голубев Е. А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 155 с.
4. Анфилогов В. Н., Быков В. Н. Строение силикатных стекол / Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. С.-Пб.: Наука, 1995. С. 34–44.
5. Плюснина Л. П. Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в самоорганизующихся геологических системах // Вестник ДВО РАН, 2007. № 2. С. 117–122.

Ti³⁺ В МИНЕРАЛАХ — ZrO₂, Zr[SiO₄] И SiO₂ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Л. С. Дерский

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

geolog66@gmail.com

Титан часто фиксируется в минералах радиоспектроскопическими методами. Методом ЭПР этот элемент в минералах исследовали многие ученые, и их данные опубликованы в работах [1, 2, 5, 8, 9]. Ti³⁺ имеет один неспаренный 3d электрон и поэтому является парамагнитным и хорошо фиксируется ЭПР в разных минералах. На долю титана приходится приблизительно 0.2 % от общего числа атомов земной коры. Он встречается в виде таких минералов, как рутил, ильменит и др.

Бадделеит является редким минералом. Структура ZrO₂ представляет собой искаженную структуру CaF₂, в которой цирконий по отношению к кислороду находится в семерной координации [6, 13]. Симметрия — моноклинная — *C₂ha/m(L₂PC)*. Этот минерал содержит в небольших количествах примеси: уран, торий, титан, иттрий, железо и др. При этом содержание гафния может достигать от 0.1 до 3 % [3, 13].

Циркон принадлежит к силикатам островной структуры [6, 7]. Этот минерал широко распространен в различных горных породах. Он относится к тетрагональной сингонии — пространственная группа *D_{4h}¹⁹ — I₄/amd*. Структура циркона представляет совокупность кремнекислородных тетраэдров SiO₄⁴⁻, чередующихся вдоль оси *C₄* с ионами Zr⁴⁺ [6, 7, 9]. Параметры решетки Zr[SiO₄] изменяются в широких пределах *a* от 6.607 до 6.730 Å и *c* 5.981 до 6.090 Å. Циркон содержит РЭЗ, U и Th, а состав примесей очень разнообразный. Многие исследователи по вхождению в циркон примесей используют их как типоморфные признаки этого минерала.

Кварц — двуокись кремния (SiO₂). Низкотемпературный кварц (α -кварц) устойчив при нормальном давлении и температуре 573 °C [6, 11]. Этот минерал кристаллизуется в тригонально-трапецеэдрическом классе гексагональной системы симметрии. В структуру кварца изоморфно входят такие примеси, как Al, Ti, Ge, Li, Na и др. [11, 12].

Изучение циркона, кварца и бадделеита проводилось на серийном ЭПР-спектрометре в трехсантиметровом диапазоне, на частоте 9.33 ГГц. Запись спектра проводилась при комнатной температуре (*T* = 300 K). Навеска исследованных минералов составила 20 ± 1 мг. Размер монофракции изучаемых образцов равнялся <0.056 мм. В качестве внутреннего эталона использовался кристалл MgO:Mn²⁺.

При комнатной температуре в бадделеите из Иршанской россыпи наблюдается спектр ЭПР орторомбической симметрии с $g_1 = 1.9970 \pm 0.0005$, $g_2 = 1.9729 \pm 0.0005$ и $g_3 = 1.9681 \pm 0.0005$ [4, 14, 2]. Этот спектр был приписан трехвалентному титану в позиции циркония. Трехвалентный титан склонен к гидролизу Ti³⁺-ОН → Ti₂O₃ × nH₂O. Благодаря таким химическим свойствам титан может входить в структуру минерала в форме Ti³⁺. Вхождение Ti³⁺ в позицию Zr⁴⁺ можно рассматривать как дефицит кислорода с

захватом электрона Ti⁴⁺, связанного с гидроксильными группами, с образованием Ti³⁺, взаимодействие последних с O₂ или H₂O₂ приводит к генерированию O₂⁻ и OH⁻. Этот парамагнитный центр устойчив до 450 °C при прогреве образца в течение 20 минут. При температуре жидкого азота (77 K) с параметрами $g_1 = 1.9970 \pm 0.0005$, $g_2 = 1.9729 \pm 0.0005$ и $g_3 = 1.9681 \pm 0.0005$ фиксируется ЭПР.

Спектр ЭПР трехвалентного титана в природном цирконе впервые зафиксировал М. И. Самойлович (1969). Далее многие авторы, изучающие циркон, продолжили исследование Ti³⁺ центра при температуре 77 K [8—10]. Эти исследователи уточняли параметры центров Ti³⁺ и их модели, а также в какой позиции может находиться Ti³⁺ в структуре и какие компенсаторы задействованы в той или иной модели центра. А. А. Краснобаевым и другими соавторами (1988) в порошках циркона (керамический и гидротермальный тип) был зафиксирован примесный Ti³⁺ с ($g = 1.927, 1.940$) в работе [5].

В этой работе исследовался природный циркон из гранита Украинского Щита. На спектре ЭПР изучаемого минерала был зафиксирован Ti³⁺ с такими параметрами $g_1 = 1.9814$, $g_2 = 1.9662$ и $g_3 = 1.9543$ при комнатной температуре. Сигнал был очень слабый, и изучить, какой ион-компенсатор присутствует, в спектре не было возможности. Скорее всего, Ti⁴⁺ в структуре циркона замещает Si⁴⁺. Отжиг изучаемого минерала на воздухе при температуре 500 °C убивает его. Вероятно, центр Ti³⁺ в цирконе после термического отжига переходит в Ti⁴⁺. Малые дозы γ -лучей восстанавливают его до парамагнитного состояния. Кроме того, этот парамагнитный центр хорошо регистрируется при температуре жидкого азота.

Изучаемый низкотемпературный кварц из Волыни перед записью спектров ЭПР был облучен γ -лучами малыми дозами от 0.5 до 5 Мрад. При втором опыте перед облучением образец отогрели при температуре 1000 °C в течение 1 часа. В исходном образце на спектре ЭПР при температуре жидкого азота зафиксированы центры Al-O⁻ и Ti³⁺, которые хорошо описаны многими авторами в литературе [8, 9, 11]. При комнатной температуре в исходном образце кварца зафиксированы классические парамагнитные центры, характерные для этих кварцев. На спектре присутствовали E₁'-центр и O₂³⁻ с компенсатором иона водорода [8]. Кварц, который был облучен γ -лучами и записан при комнатной температуре, дал следующие результаты. На спектре ЭПР присутствовал типичный E₁'-центр в кварце и характерные линии от Ti³⁺. Главные значения *g*-тензора представлены в этой работе $g_1 = 1.9831$, $g_2 = 1.9320$ и $g_3 = 1.9180$. Эти значения полностью совпадают со значениями Ti³⁺ центра в кварце при температуре жидкого азота [11]. При изучении термических характеристик сигналов ЭПР установлено, что после температурного

обесцвечивания кварца при температуре 450–500 °С ЭПР Ti^{3+} полностью исчезает. В предыдущих работах было описано возникновение Ti^{3+} центра в кварце. При облучении X-лучами или γ -лучами восстанавливается этот ЭПР-центр, который фиксировался при температуре 77 К. Судя по многим источникам, в облученном кварце при комнатной температуре образуются титановые центры с компенсирующими ионами Li^+ и H^+ двух типов, называемые **A** и **B**-дефектами [12]. Эти центры **A** — $Ti-H$ и **B** — $Ti-H$ имеют одинаковую ширину и интенсивность. При повышении температуры до 150 К центр **B** — $Ti-H$ становится не стабилен и перестраивается в **A** — $Ti-H$ центр, который стабилен при комнатной температуре. Главное значение g-тензора этих центров представлено в настоящей работе. Первый центр **A** — $Ti-H$ с компенсатором H^+ $g_1 = 1.9856$, $g_2 = 1.9310$, $g_3 = 1.9151$ и второй **B** — $Ti-H$ с компенсатором H^+ $g_1 = 1.9891$, $g_2 = 1.9138$, $g_3 = 1.9034$. Образование этих двух титановых центров в разных концентрациях объясняется тем, что диффундирующие ионы водорода располагаются в разных позициях возле ионов Ti^{4+} . Из чего следует, что на спектр парамагнитного резонанса очень влияют как виды зарядовых компенсаторов, так и их положение. Исходя из выше изложенного, на спектре ЭПР в кварце при комнатной температуре зафиксирован электронный центр Ti^{3+} .

Из полученных результатов можно сделать заключение, что при комнатной температуре методом ЭПР в разных минералах фиксируется трехвалентный титан. Для вхождения титана в структуру минерала необходимо, чтобы минералы образовывались в определенной геологической среде и физико-химических условиях.

Литература

1. Бершов Л. В. Об изоморфизме титана в природных минералах // Известия АН СССР, 1970. Сер. геологическая. № 12. С. 47–54.

2. Дерский Л. С. Электронный парамагнитный резонанс Ti^{3+} в бадделеите // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2008. С. 274–275.

3. Квасница В. Н., Крочук В. М., Цымбал С. Н. и др. Морфология кристаллов бадделеита из карбонатитов и россыпей Украины // Мин. журнал, 1979. Т. 1. № 1. С. 69–77.

4. Каррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Москва: Мир, 1970. 447 с.

5. Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я. Спектроскопия цирконов. Свойства, геологические приложения. М.: Наука, 1988. 150 с.

6. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. Киев: Государственное изд-во технической литературы Украины. 1951. 688 с.

7. Липова И. М. Природа метамиктных цирконов. М.: Атомиздат, 1972. 160 с.

8. Марфуни А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.

9. Марфуни А. С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.

10. Солнцев В. П., Щербакова М. Я. Изучение методом ЭПР структурных дефектов в облученных цирконах // Докл. АН СССР, 1972. 212. № 1. С. 156–158.

11. Солнцев В. П., Щербакова М. Я. Электронный парамагнитный резонанс Ti^{3+} в α -кварце и цирконе // ЖСХ, 1972. 13. № 5. С. 924–927.

12. Самойлович М. И., Вахидов Ш. А., Гасанов З. М., Яркудов У. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: Фан УзССР, 1975. 188 с.

13. Цымбал С. Н., Полканов Ю. А. Минералогия титано-циркониевых россыпей Украины. Киев: Наукова думка, 1975. 248 с.

14. Huiwen Liu, Liangbo Feng, Xushou Zhang, and Qunji Xue. ESR characterization of ZrO_2 nanopowder // J. Phys. Chem., 1995. 99. P. 332–334.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЦИРКОНА В МАЛАКОН В РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТАХ ЖЕЛТОРЕЧЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Л. С. Дерский, Т. Н. Лупашко, А. М. Калиниченко, Е. А. Ильченко,
Н. Н. Багмут, Д. Н. Щербак

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

lchenko@igmof.gov.ua

Первые промышленные запасы урановых руд в Украине связаны с открытием в метаморфических толщах криворожской серии ураноносных альбититов Желтореченского месторождения [1, 2, 9 и др]. Комплексный состав редкометалльной (U, Zr, REE, Hf, Sc, V) и разнообразие урановой минерализации (уранинит, браннерит, настуран и др.) определяют промышленное значение месторождений данного генетического типа. В связи с этим, и сегодня акту-

ально продолжение научных исследований с целью накопления новых экспериментальных данных для генетико-информационного анализа закономерностей формирования редкометалльной минерализации [4].

В работе приведены результаты спектроскопического изучения методами фотолюминесценции (ФЛ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрас-

ной спектроскопии (ИКС) примесных и собственных дефектов структуры циркона – важного рудного и акцессорного минерала метасоматитов. Вкрапленность, гнезда и прожилки его короткопризматических и в разной степени метамиктных кристаллов свойственны альбититам с эгирином и щелочными амфиболами в нижних горизонтах месторождения. В тальк-карбонатных метасоматитах верхних горизонтов преобладает аморфная разновидность циркона – малакон в виде изометричных с выпуклыми гранями и раковистым изломом зерен.

Изучен циркон из технологической мономинеральной пробы 12769/266.5 (фракция <0.5 мм) (рис. 1), отобранной из залежи урансодержащей циркон-апатитовой руды в зоне дробления тальк-карбонатных метасоматитов. Ранее [2, 7], эта репрезентативная проба циркона, как эталонная, использовалась для определения абсолютного возраста, который составил 1770 ± 50 млн. лет и оказался весьма близким к датировкам урановых минералов [1].

ФЛ-спектры индивидуальных исходных и отожженных на воздухе кристаллов циркона (1173 К, 20 и 60 мин.) регистрировались в диапазоне 400–700 нм. ИК-спектры исходного и отожженного циркона (1173 К, 60 мин) получены на спектрометре UR-20 в диапазоне 400–1400 см^{-1} по стандартной методике таблеток (навеска 0.8 мг/150 мг KBr). ЭПР-спектры порошковых образцов (навеска 5 мг) циркона и кварца записаны на серийном спектрометре «РЭ-1306» 3-х см диапазона (эталон – сигнал от иона Mn^{2+} в кристалле MgO). Запись спектров ЭПР проведена при разных СВЧ-мощностях. ЯМР-спектры (MAS на ядрах ^1H и ^{29}Si , спектрометр Avance-400, Bruker) сняты для исходного и отожженного (1123 К, 20 мин.) порошкового образца циркона (навеска 200 мг). Все исследования проводились при 300 К.

Под люминесцентным микроскопом установлено, что кристаллы циркона с яркой бело-розовой и светло-желтой или тусклой желто-коричневой ФЛ составляют ~10 % объема монофракции. Основная же масса – это зерна малакона с зеленой и голубой ФЛ. Для значительной части малакона на фоне зеленой ФЛ всего зерна в разной степени беспорядочно проявлены точки с голубой ФЛ.

В спектрах ФЛ кристаллов циркона фиксируются три широкие бесструктурные полосы излучения собственных дефектов на кремнекислородных тетраэдрах структуры с максимумами 450 ($\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$), 540 (SiO_2^- – дивакансия кислорода) и 600 нм (SiO_3^{3-} – вакансия кислорода) [5, 6, 8] с соотношением значений интенсивности – $I_{450 \text{ нм}} < I_{540 \text{ нм}} > I_{600 \text{ нм}}$. Высокая интенсивность линий излучения Dy^{3+} (в областях 470–490 и 565–582 нм) и Tb^{3+} (450–465 нм) отличает спектры кристаллов с бело-розовой и светло-желтой от кристаллов с желто-коричневой ФЛ. Четкая структура и не изменяющаяся интенсивность линий Dy^{3+} и Tb^{3+} в спектрах первых кристаллов, исходных и отожженных, свидетельствует о высокой степени их кристалличности (рис. 1; 1). В спектрах ФЛ вторых (рис. 1; 2) – линии Dy^{3+} очень слабые; незначительный рост их интенсивности после отжига указывает на частичную рекристаллизацию структур этих кристаллов, что отмечается и по ИК-спек-

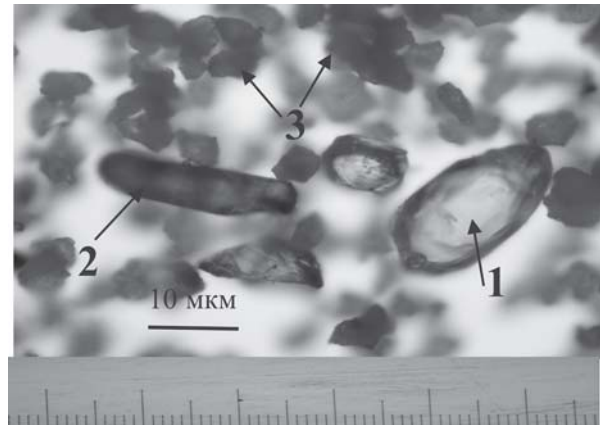


Рис. 1. Циркон из пробы 12769/266.5: полнокристаллический циркон (1), полуметамиктный циркон (2) и малакон (3)

трам. Методом ИКС в них установлена примесь α -кварца и воды.

В спектрах ФЛ малакона (рис. 1; 3) зафиксированы две полосы излучения дефектов $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ и SiO_2^- . Последняя полоса, в сравнении со спектрами цирконов, уширена и смещена к 510 нм. В спектрах малакона с голубой ФЛ полоса $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ сильнее полосы SiO_2^- . Дефекты SiO_3^{3-} в малаконе не установлены. Кратковременный отжиг малакона приводит к полному тушению всех полос излучения. Следует подчеркнуть, что линии излучения Dy^{3+} в спектрах исходных и отожженных зерен малакона не установлены.

ИК-спектры малакона характеризуются диффузностью всех полос поглощения. В них отмечается существенный наклон линии фона, сильное уширение полос ~ 625 и 445 см^{-1} деформационных колебаний ν_2 тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и сильной бесструктурной полосы валентных колебаний ν_3 с максимумом $\sim 970 \text{ см}^{-1}$. В качестве примесей отмечается α -кварц и вода. Прокаливание в течение 3-х часов приводит к потере воды и частичной рекристаллизации циркона.

При ЭПР исследованиях (мощность 5 мВт и модуляция 0.5 Э) в спектрах циркона фиксируются сигналы от центров SiO_2^- ($g_1 = 2.0051 \pm 0.0005$; $g_2 = 1.9963 \pm 0.0005$; $g_3 = 1.9923 \pm 0.0005$) и SiO_4^{5-} ($g_1 = 2.0015 \pm 0.0005$; $g_2 = 2.000 \pm 0.0005$), а в спектрах малакона – центров D ($g = 2.050 \pm 0.0005$) [10] и $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ ($g = 2.00310 \pm 0.0005$) [3]. По своим параметрам центры в малаконе близки к таковым в кварце, изученном нами для сравнения, но их линии несколько уширены. В спектре кварца, кроме D- и $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ -центра, зафиксирован центр $\text{O}_2^{3-}(\text{Li}^+)$ ($g = 2.0178 \pm 0.0005$) [3], отсутствующий в спектре малакона.

В спектрах ЭПР циркона (мощность 0.2 мВт и модуляция 0.05 Э) наблюдаются слабые линии центра SiO_2^- и интенсивная асимметричная линия центра SiO_4^{5-} , вклад в интенсивность которой может внести и центр SiO_3^{3-} ; а в спектрах малакона – аксиально-симметричная линия, параметры g-тензора которой ($g_{\parallel} = 2.0018 \pm 0.0005$; $g_{\perp} = 2.0004 \pm 0.0005$) в пределах ошибки измерения совпадают с таковыми для E_1' -центра в кварце.

В спектрах ^1H ЯМР MAS исходного образца валовой пробы установлены две компоненты OH-групп с химическим сдвигом – $\delta_1 = 3.4$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 2.5$ м.д.) и $\delta_2 = 7.8$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 6.0$ м.д.) (миллионных долей от-

носителем тетраметилсилана) с соотношением значений интенсивностей $I_1:I_2 = 1:2$ (рис. 2, а). Они остаются и в спектрах отожженного образца — $\delta_1 = 3.4$ м.д. ($\nu_{1/2} = 3.0$ м.д.) и $\delta_2 = 7.8$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 6.3$ м.д.) (рис. 2, б), но соотношение меняется — $I_1:I_2 \sim 3:1$. Кроме того, в них появляется компонента на $\delta_3 = 6.5$ м.д., по-видимому, от промежуточной фазы циркона, возникающей в процессе частичной его рекристаллизации. По величине химического сдвига компонента δ_1 соответствует положению подобных ей компонент в спектрах ОН-содержащих минералов (талька, апатита, каолинита и др.). Это позволяет нам связать δ_1 с ОН-группами, изоморфно входящими в структуру циркона в период роста, а компоненту δ_2 — с дополнительным изоморфным входением ОН-групп в процессе его метамиктизации. В спектре исходного образца присутствует компонента с параметрами $\delta \sim 8.0$ м.д. (рис. 2, а), близкими к таковым от адсорбированных молекул H_2O .

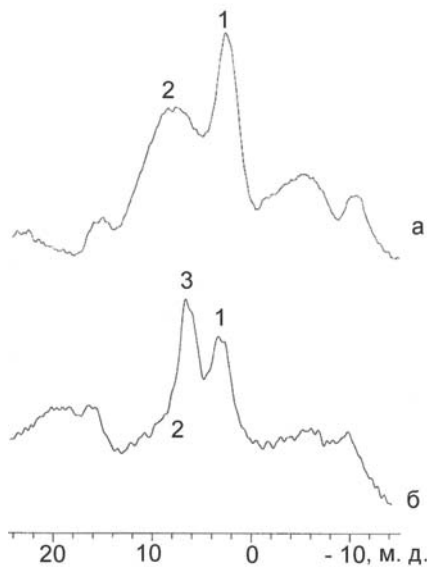


Рис. 2. Спектры 1H ЯМР MAS исходной (а) и отожженной при $T = 1123$ К, 20 мин (б) пробы циркона. 1, 2, 3 — компоненты ОН-групп

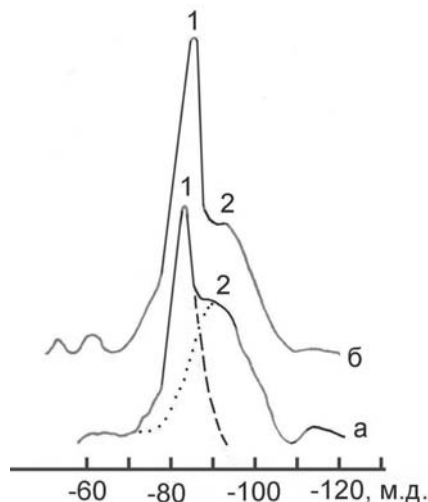


Рис. 3. Спектры ЯМР MAS ^{29}Si исходной (а) и отожженной при $T = 1123$ К, 20 мин (б) пробы циркона. 1 — кристаллическая и 2 — метамиктная фазы

Спектр ЯМР MAS ^{29}Si исходного образца валовой пробы циркона составляют две компоненты ^{29}Si с $\delta_1 = -82.0$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 7.0$ м.д.) и $\delta_2 = -93.0$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 35.7$ м.д.), $I_1:I_2 \sim 1:10$ (рис. 3, а). Отжиг образца приводит к изменению соотношения $I_1:I_2 \sim 1:2$ и их полуширины на δ_1 до $\Delta\nu_{1/2} = 8.3$ м.д., а на δ_2 — до $\Delta\nu_{1/2} = 31.0$ м.д. (рис. 3, б), что указывает на значительное увеличение содержания кристаллической и заметное уменьшение метамиктной фазы после прокалывания. Данные ЯМР MAS ^{29}Si подтверждают, что исследуемая исходная проба состоит примерно из 10 % кристаллического циркона и 90 % метамиктного.

Результаты ФЛ, ИКС, ЭПР и ЯМР взаимно дополняют друг друга и отражают преобразование реальной кристаллической структуры циркона при постепенном накоплении воды и урана в минералообразующей среде в изменяющихся геодинамических условиях. Процесс его метамиктизации сопровождается разрушением некоторых собственных дефектов (SiO_3^{3-} ; SiO_2^-) и образованием новых (E_1^- , $O_2^{3-}(H^+)$ - и D-центров «кварцевого типа»), а также выщелачиванием водными растворами изоморфных примесей REE, захваченных в процессе роста, внедрением в структуру ОН-групп и, возможно, молекул H_2O .

Обнаруженные в исследуемой пробе в разной мере обогащенные REE кристаллы циркона по своим ФЛ-параметрам соответствуют цирконам из редкометалльных (Zr-TR, Nb-Ta-Zr-TR) массивов щелочных пород глубинного происхождения — эгирин-рибекитовых сиенитов и метасоматитов с широко проявленными процессами альбитизации. Это дает нам основание полагать, что они сингенетичны с эгирин-амфиболовыми альбититами ранних стадий натриевого щелочного метасоматоза, проявленного на месторождении. Хорошая структурная сохранность некоторых кристаллов в тальк-карбонатных метасоматитах, вероятнее всего, обусловлена отсутствием условий для инфильтрации поздних урансодержащих карбонатных гидротермальных растворов по трещинным зонам. Предполагается, что установленные датировки — 1770 ± 50 млн лет соответствуют времени преобразования циркона в малакон.

Авторы весьма признательны А. Н. Таращану за консультацию и замечания.

Литература

- Андерсон Е. Б., Тарханов А. В., Заславский В. Г. Возрастные соотношения уранового рудообразования и регионального метаморфизма на Желтореченском месторождении // Советская геология, 1987. № 12. С. 64—69.
- Белевцев Я. Н., Коваль В. Б., Бакаржаев А. Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Киев: Наукова думка, 1995. 356 с.
- Бершов Л. В., Марфунин А. С., Сперанский А. В. Новый стабильный радиационный центр в кварце // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978. № 11. С. 106—116.
- Вальтер А. А., Дикий М. П., Довбня А. М. та інші. Мінералогія урану та радіоактивна нерівноважність руд родовищ альбітитої формації Українського щита. Записки Українського мінерал. тов-ства, 2008. Т. 5. С. 44—54.

5. *Вотьяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 235 с.

6. *Гайнуллина Н. М., Евграфова Л. А., Низамутдинов Н. М. и др.* ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона. // Физика минералов. Вып. III. Изд-во Казанского университета, 1971. С. 3—13.

7. *Мельниченко Б. Ф., Щербак Д. Н., Коваль В. Б. и др.* О возрасте уран-ванадиевых щелочнокарбонатных метасоматитов Северного Криворожья // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций: Тез.

докл. Всесоюз. Совещ. Киев: Ин-т геохимии и физики минералов АН УССР, 1990. С. 196—198.

8. *Солнцев В. П., Щербакова М. Я., Дворников Э. В.* Радикалы SiO_2^- , SiO_3^{3-} в структуре ZrSiO_4 по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ, 1974. Т. 15. № 2. С. 216—221.

9. *Тугаринов А. И.* Уран в метасоматических процессах // Основные черты геохимии урана. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 110—138.

10. *Моисеев Б. М.* Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 1985. 175 с.

СВОЙСТВА БИОГЕННЫХ МАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Н. А. Дудченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

ndudchenko@igmof.gov.ua

Среди известных биогенных минералов обнаружено 10 железосодержащих, а именно: оксиды [Fe_3O_4 (магнетит), $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ферригидрит)], гидроксиды [α - FeOOH (гетит), γ - FeOOH (лепидокрокит)], сульфат [$\text{KFe}_3^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], сульфиды [FeS_2 (пирит), Fe_3S_4 (грейгит), $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гидротроилит), $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ (макинавит)] и фосфат железа [$\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (вивинит)] [1]. Два из них — ферригидрит и магнетит занимают, соответственно, четвертое и пятое места по важности среди продуктов биоминерализации современных организмов. Железосодержащие биоминералы были найдены в составе моллюсков, бактерий, птиц, рыб, человека и других животных. Функции таких биоминералов включают запасание железа (многие организмы, в том числе человек), укрепление радулярных зубов моллюсков, магнетотаксис и магниторецепция (бактерии, рыбы, птицы).

Способность живых организмов образовывать магнетит, представляющий собой оксид железа смешанной валентности (Fe_3O_4), ставит перед исследователями несколько непростых и интригующих вопросов. Синтез магнетита в лаборатории возможен в достаточно жестких условиях, включающих часто высокие температуру и давление, а также высокие значения pH среды. Еще большие экспериментальные трудности при неорганическом синтезе связаны с получением частиц одинаковой формы и размера. В то же время для реакций, идущих в живых организмах, характерна высокая специфичность, которая обеспечивается структурно-функциональными особенностями катализирующих их ферментов. Этим обусловлена способность некоторых живых организмов образовывать кристаллы магнетита при комнатной температуре и нормальном давлении и при значениях pH среды, близких к нейтральным. Более того благодаря жесткому биологическому контролю процессов активации и регуляции этих твердофазных реакций происходит образование частиц магнетита с вполне определенными размерами и морфологией

кристаллов. Особенности, связанные с химической, стерео- и кристаллографической специфичностью реакций, приводящих к образованию кристаллов в живых организмах, весьма важны и нуждаются в изучении и объяснении, поскольку данные об этой новой группе твердофазных реакций могут оказаться полезными при разработке и создании новых промышленных материалов.

Впервые магнетит был идентифицирован как минерал биогенного происхождения в зубах радулы хитонов [2]. Открытие магнетита в зубах хитона доказывало, что живые существа имеют механизмы синтеза магнетита путем биохимических процессов. Действительно, биогенный магнетит может быть синтезирован с помощью широкого спектра механизмов, которые отличаются только степенью контроля процесса минерализации организмом. Магнетит является биоминералом, который образовывается при строгом биохимическом контроле и является уникальным среди других биоминералов по его биохимическим и физическим свойствам. Магнетит является единственным известным ферримагнитным минералом биологического происхождения [3]. Его свойства как ферримагнетика представляют принципиальный интерес в биомagnetизме. Магнетит имеет самое низкое электрическое удельное сопротивление из всех известных внутриклеточных преципитатов (примерно в 6000 раз меньше, чем для цитоплазмы). Он является наиболее плотным внутриклеточным преципитатом. К тому же, магнетит является одним из наиболее твердых известных биоорганических материалов (твердость по шкале Мооса ~ 6).

Магнетит является магнитоупорядоченным минералом и проявляет ферримагнитные свойства. Магнетит имеет кристаллическую структуру типа обращенной шпинели. Согласно этой структуре, ионы железа (II) и половина ионов железа (III) расположены в чередующихся кристаллографических слоях, поэтому моменты ионов железа (III) взаимокompенсируются, а параллельное упорядочение спинов

ионов железа (II) формирует магнитный момент. Доменная структура такого кристалла возникает в результате минимизации суммарной энергии, складываемой из обменной энергии, энергии кристаллографической анизотропии, магнитостатической энергии и магнитострикционной энергии [4]. Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает количество полюсов образца и, следовательно, связанную с этими полюсами магнитостатическую энергию. Домены, представляющие собой области ферритмагнетика порядка 0.1—1 мкм, спонтанно намагничены до насыщения и располагаются преимущественно вдоль направлений «лёгкого» намагничивания. Достаточно малые частицы ферритмагнетика становятся однодоменными. Например, максимальный критический размер однодоменности для сферических частиц магнетита составляет 128 нм. Частицы, размер которых превышает один домен, будут стремиться к образованию множества доменов, магнитные моменты которых направлены в разные стороны. Частицы же меньше определенного размера (около 30 нм для магнетита, в зависимости от соотношения геометрических размеров) имеют моменты, расположенные в случайном порядке, хотя локальные спины все еще являются упорядоченными. То есть особые физические и химические свойства кристаллов магнетита зависят от его размеров и соотношения геометрических размеров.

Кристаллы биогенного магнетита, найденные в тканях многоклеточных животных имеют субмикроскопические размеры (< 100 нм), массу 1—100 нг и занимают суммарный объем от 10^{-10} до 10^{-8} см³ [5]. Обнаружение таких количеств магнетита по их магнитным свойствам в организмах возможно только благодаря тому, что кристаллы сконцентрированы в небольших различимых структурах, а не распределены равномерно по всем тканям. Типичные кристаллы магнетита диаметром 100 нм, найденные у пчел и голубей, обладают магнитным моментом около 0.5 фА·м². Магнитный момент многодоменной частицы можно легко зарегистрировать с помощью обычно используемых для этой цели сверхпроводящих магнитометров, характеризующихся пределом чувствительности 1—10 пА·м², тогда как для регистрации 10^3 — 10^4 однодоменных частиц необходимо, чтобы их моменты были выстроены в линию.

После открытия нанокристаллов магнетита в тканях мозга человека, возник вопрос о его роли в фун-

кционировании мозга и возникновении заболеваний мозга. Было показано, что количество магнетита в тканях мозга было выше у пациентов с болезнью Альцгеймера по сравнению с пациентами без этого заболевания. Более того, в некоторых исследованиях был обнаружен повышенный уровень депонированного железа в тканях мозга у пациентов с болезнью Альцгеймера и с другими нейродегенеративными заболеваниями [6]. То есть существует связь между возникновением нейродегенеративного заболевания и количеством кристаллов магнетита в тканях. При исследовании биогенных магнитных минералов было также обнаружено, что биогенный магнетит демонстрирует квантовые осцилляции при комнатной температуре [7]. Этот эффект открывает новые возможности для создания квантовых компьютеров, которые бы использовали принципы функционирования мозга.

Биогенный магнетит в тканях мозга демонстрирует уникальные свойства и функции. Изучение его свойств, а также разработка новых технологий создания синтетических аналогов биогенного магнетита является чрезвычайно важным для создания новых устройств обработки и хранения информации.

Литература

1. Handbook of Biomineralization. Eds.: P. Behrens, E. Bauerlein. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007. 415 p.
2. Lowenstam H. A. Magnetite in denticle capping in recent chitons (Poliplacofora) // Geol. Soc. Am. Bull. 1962. v. 73. P. 435—438.
3. Kirschvink J. L. "Biogenic ferrimagnetism: a new biomagnetism" ch. 14 in: *Biomagnetism: An Interdisciplinary Approach*. (S. Williamson et al., eds.), NY: Plenum Press, 1983. P. 501—532.
4. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
5. Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомагнетизме. В 2-х томах / Ред: Дж. Киршвинк, Д. Джонс, Б. Мак-Фадден. М.: Мир, 1989. 875 с.
6. Hautot D., Pankhurst Q. A., Khan N., Dobson J. Preliminary evaluation of nanoscale biogenic magnetite in Alzheimer's disease brain tissue // Proc. R. Soc. Lond. B. 2003. V. 270. P. S62—S64.
7. Brik A. B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineralogical Journal, 2002. V. 24, № 5/6. P. 29—39.

ПАРАМЕТРЫ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

О. К. Иванов

Уральский институт минерального сырья, Екатеринбург

okivanov@gmail.com

Понятие об идеальном кристалле — одно из важнейших в кристаллографии. Однако полное определение его отсутствует, также как и установление условий образования таких кристаллов. В начальную стадию развития минералогической кристаллографии измерялись и рисовались только хорошо образованные кристаллы минералов, которые правильнее называть **идеализированными кристаллами**.

Сейчас под «**идеальным кристаллом**» в Геологическом словаре [4] под термином «СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА ИДЕАЛЬНАЯ (ИДЕАЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛ)» понимается «...расположение частиц в кристаллической постройке, находящиеся в строгом соответствии с геометрическими законами пространственной гр. симметрии и соответственной решетке». Определение одностороннее, касается только внутренней структуры, но не огранки и облика. По А. Г. Булаху [3]: «*Идеальным назовем полностью ограненный кристалл, выросший при постоянной или меняющейся концентрации вещества, но одинаковой вокруг всех частей кристалла. Эти условия невыполнимы строго никогда. Более или менее совершенные кристаллы можно получить только в лабораториях, да и то с трудом. Законы огранки идеальных кристаллов и их морфология полностью отражают характер строения их кристаллических решеток*».

В термодинамике и экспериментальной кристаллографии используется понятие о «**равновесном кристалле**», сформулированное Гиббсом в 1878 году [12], как форме с минимальной поверхностной энергией из всех форм того же объема. Однако, использование этого термина подвергается критике вследствие неучета внутренней структуры, неопределенности термина «термодинамическое равновесие» и несовпадения его по содержанию с геологическим равновесием. Н.Н. Шефталю [12] использует также термин «**совершенный кристалл**».

Основными параметрами кристалла по Хонигману [14] и Хартману [13] являются: форма кристаллов (габитус), облик, характер огранки (трахт), характер поверхности граней и внутреннее строение.

Относительно внутреннего строения идеального кристалла разногласий нет. Оно должно быть идеальным и соответствовать теоретической пространственной трансляционной решетке минерала. Очевидно, что у идеального кристалла должны быть плоские зеркальные грани без наростов, вициналей, ямок травления и пирамид роста [14]. Габитус кристаллов — наружный вид, определяемый преобладающим развитием граней тех или иных простых форм. Очевидно, что габитус идеальных кристаллов определяется формой этих кристаллов. Таким образом, для обсуждения остаются три вопроса — форма идеальных кристаллов, их облик и огранение.

Форма идеальных кристаллов. Детальное изучение формы кристаллов не привело к каким-либо оп-

ределенным выводам о его идеальной форме. Так, кристаллографический подход до сих пор основывается на правиле Браве-Фриделя, по которому появление и развитие каждой рациональной грани кристалла должно быть пропорционально ретикулярной плотности параллельной ей сетки трансляционной решетки. По Д. П. Григорьеву и др. [5]: «*Основным фактором морфогенезиса выступает сама кристаллическая структура...*». По И. И. Шафрановскому [11]: «*Общеизвестно, что форма кристаллов является, прежде всего, функцией внутреннего строения (структуры), а воздействие кристаллообразующей среды может наложить свой отпечаток лишь в известных и строго ограниченных пределах*». Остается неясно, какие это законы, какая огранка, какая морфология этих идеальных кристаллов и каковы «строго ограниченные пределы».

По Н. Н. Шефталю [12]: «... экспериментальные факты показывают, что... наиболее вероятны простые формы с малым числом граней». Автор приводит фотографии идеальных кристаллов сахарозы [12, рис. 23] с минимумом простых граней, а на [12, рис. 27] близкие к идеальным высокооднородные кристаллы сегнетовой соли. Он указывает, что еще раньше к этому выводу из структурных соображений пришел и Н. В. Белов.

По нашему мнению, Н. Н. Шефталю максимально приблизился к формулировке формы «равновесного» (точнее, идеального) кристалла. Может быть, стоит только добавить, что формы идеальных кристаллов отвечают простым формам пространственной решетки Браве.

Облик идеальных кристаллов. Эмпирический подход, основанный на изучении природных кристаллов и условий их кристаллизации в геологической среде, преимущественно в гидротермальных и пегматитовых жилах не дал каких-либо четких результатов в этом направлении, что обусловлено, по нашему мнению, большой сложностью гидротермальных и пегматитовых процессов и невозможностью установить решающие факторы, влияющие на изменчивость облика кристаллов.

Важное эмпирическое направление было заложено У. Брэггом [2], сравнившим параметры кристалла антимонита с параметрами его элементарной ячейки и установившим, что реальные кристаллографические параметры кристалла антимонита обратны рентгеновским.

После Н. К. Разумовского [10], предложившего различать **габитус** для хорошо образованных кристаллов и **облик** для кристаллических зерен, в том числе, для не имеющих огранки кристаллов, А. С. Поваренных [9] использовал для сравнения параметры удлинения — уплощения кристаллов минералов (кристаллов) по трем осям и их аналогичные рентгеновские параметры и сделал следующий важный вывод: «*Между обликом минерального индивида, его структу-*

рой и условиями образования существует вполне определенная зависимость. Соотношение между обликом и структурой индивида неоднозначно и определяется условиями кристаллизации...».

Сочетая метод А. С. Поваренных по сравнению реального и рентгеновского облика (удлинения) и использование в качестве эталонов не постмагматические образования, а петрогенные минералы ортомагматических горных пород [6-8], хорошо изученных в отношении химического, минералогического состава и условий кристаллизации (температуры, вязкости, скорости и т.д.), мы эмпирически проверили влияние разных параметров на облик минералов. При этом было установлено [7]:

1. С увеличением степени неравновесности кристаллизации ортомагматических горных пород увеличивается размах вариаций и коэффициент удлинения индивидов минералов, а также средние арифметические этого параметра, кроме минералов кубической сингонии, а также кварца и нефелина.

2. От ультраосновных пород к кислым коэффициент удлинения минералов постепенно уменьшается, что связано с высокой вязкостью, затрудняющей диффузию компонентов минерала.

3. Коэффициент удлинения минералов ортомагматических горных пород увеличивается от минералов низших сингоний к высшим.

4. Минералы кубической сингонии не проявляют заметной тенденции к изменению удлинения в природных магматических расплавах.

5. Первостепенным является влияние степени равновесной-неравновесной кристаллизации, затем состав расплава и обусловленная им вязкость и, в-третьих, сингония минерала. Однако, несмотря на несравненно более сильное влияние скорости охлаждения (кристаллизации) и вязкости, изменения удлинения всегда происходят на основе структуры минерала и увеличиваются пропорционально рентгеновскому удлинению минерала.

Отсюда следует логический вывод, что *«удлинение минералов, кристаллизовавшихся в близравновесных условиях, должно быть равно параметрам элементарной ячейки минералов, как в максимальной степени соответствующих удлинению того или иного минерала»* [7].

Таким образом, от минералов высших сингоний к низшим, происходит увеличение коэффициентов удлинения и в плутонитах, и в вулканитах, то-есть, четко проявляется влияние сингонии на удлинение минералов.

Был сделан вывод: *«Идеальные в кристалломорфологическом смысле кристаллы должны образовываться в близравновесных условиях в расплавах, растворах или газовой фазе в условиях всестороннего свободного подтока питающего вещества и при отсутствии сил гравитации, а их коэффициент удлинения должен быть равен рентгеновскому удлинению минерала»* [7].

Однако сравнение реальных удлинений кристаллов с удлинениями параметров ячейки показало, что не в близравновесно кристаллизовавшихся плутонитах, а именно, в неравновесно кристаллизовавшихся вулканитах, образуются минералы, удлинение кото-

рых равно или максимально близко к рентгеновскому. Именно эти минералы должны, по теории, быть равновесными или идеальными кристаллами [8]. Однако эти кристаллографически равновесные кристаллы вулканитов, обладают всеми признаками петрологической неравновесности, а именно, резкой зональностью, частым обилием включений других минералов и газовой-жидких включений. Таким образом, равновесные по облику и форме кристаллы оказываются резко неравновесными по составу и зональности. Причиной этого является первоочередная кристаллизации этих минералов в условиях выполнения свободного пространства и свободного подтока строительных компонентов кристалла.

Следовательно, не только при близравновесной, но и при неравновесной порфировой кристаллизации коэффициент удлинения минералов ортомагматов может отвечать рентгеновскому удлинению.

Таким образом, **идеальный кристалл должен иметь облик (удлинение), соответствующее рентгеновскому, а, следовательно, и облик кристалла должен соответствовать облику элементарной ячейки этого минерала.**

Огранка идеальных кристаллов. Подход, основанный на анализе условий близравновесной кристаллизации минералов ортомагматических пород, не дает прямых выходов на огранку кристаллов, но позволяет сделать косвенный вывод. Поскольку при близравновесной кристаллизации коэффициент удлинения минерала становится равным рентгеновскому, т. е. отвечает параметрам элементарной ячейки минерала, **то, следовательно, и огранка минерала должна быть такой же как у элементарной ячейки, т.е. быть элементарно простой.** Такими гранями будут грани, выведенные для примитивных решеток Браве, что согласуется с выводами Н. В. Белова и Н. Н. Шефталя [12].

При этом, вместо 14 видов элементарных ячеек, вполне достаточно семи главных типов пространственных решеток Браве, определяющих облик основных сингоний.

Следовательно, все разнообразные и сложные грани кристаллов из занорышей в пегматитах и гнезд гидротермальных жил, несмотря на прозрачность и совершенную огранку, не что иное, как результат той или иной неравновесной кристаллизации.

Условия образования идеальных кристаллов. Исходя из изложенного выше, мы можем дополнить некоторые условия кристаллизации, требуемые для образования идеальных кристаллов в расплаве. Прежде всего, это необходимость геологической (петрологической) близравновесной кристаллизации, которая возможна при достаточно длительной кристаллизации (охлаждении), необходимой для осуществления всестороннего подтока вещества, при достаточно низкой вязкости расплава или раствора. Вторым важным моментом является необходимость отсутствия влияния силы тяжести, которая возможна в отсутствии гравитации или при компенсации ее влияния при взвешенном положении (росте) кристалла. Для гидротермальных растворов и газов спектр необходимых условий будет, видимо, заметно шире.

Исходя из вышеизложенного: **Идеальным кристаллом следует считать кристалл, имеющий идеальную внутреннюю кристаллическую структуру, без зональности, свилей и включений; форму, соответствующую примитивной форме решетки Браве для соответствующей сингонии; облик (удлинение), соответствующий рентгеновскому облику для данного вида; простейшие грани, соответствующие семи типам пространственных решеток Браве и плоские зеркальные грани.**

Или более кратко: Идеальные кристаллы по всем параметрам идентичны 7 главным типам идеальных пространственных решеток Браве. В целом, это определение близко совпадает с определением А. Г. Булаха [3].

Литература

1. Браве О. Избранные научные труды. Кристаллографические этюды. М.: Наука, 1974.
2. Брэгг У. Л. Кристаллическое состояние. Т.1. Общий обзор. ОНТИ. 1938.
3. Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра. 1989. 351 с.
4. Геологический словарь. Л.: Недра, 1978. Т.1.
5. Григорьев Д. П., Евзикова Н. З., Зидарова Б. и др. Кристалломорфологическая эволюция минералов. Сыктывкар. Коми ФАН СССР 1981. 27 с.
6. Иванов О. К. Оценка степени равновесности-неравновесности при магматическом минералообра-

зовании // Уральская минералогическая школа — 2009: Мат-лы Всероссийской научной конф. Екатеринбург, 2009. С. 105—109.

7. Иванов О. К. Облик (удлинение) петрогенных минералов ортомагматов в зависимости от факторов кристаллизации // Уральский геол. ж., 2010. № 5. С. 24—45.

8. Иванов О. К. Влияние структуры минерала на его облик в ортомагматических горных породах // Уральский геол. ж., 2011. № 1(79). С. 33—45.

9. Поваренных А. С. О зависимости облика минерального индивида от его структуры и условий кристаллизации // Морфология, свойства и генезис минералов. Киев: Наукова думка, 1965. С. 3—31.

10. Разумовский Н. К. Облик кристаллических зерен и его связь с внутренним строением // Минерал. сб. Львовского геол. об-ва, 1960. № 14. С. 105—118.

11. Шафрановский И. И. Некоторые замечания по поводу проблемы генетической интерпретации формы кристаллов // ЗВМО, 1979. Вып. 5. С. 119—124.

12. Шефталъ Н. Н. Равновесная форма и форма совершенного монокристалла // Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука. 1977. 234 с. Коллектив авторов. Ред. Н. В. Белов.

13. Хартман П. Форма кристаллов и кристаллическая структура // Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967. С. 325—358.

14. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.-Л., 1961. 209 с.

ФРАГМЕНТ БИМИНЕРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РУДНЫХ ОТВАЛАХ

В. Л. Иванова¹, Н. Н. Баринов¹, И. Ф. Скирина²

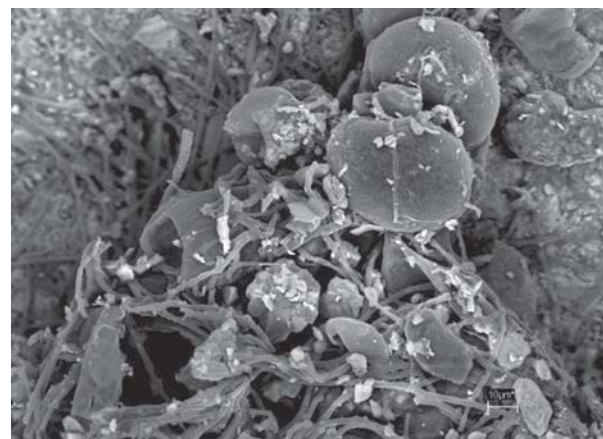
¹Дальневосточный геологический институт РАН, Владивосток; fegi@vlad.ru

²Тихоокеанский институт географии РАН, Владивосток; sskirin@yandex.ru

В процессе геоэкологического изучения старых отвалов шеелит-сульфидного скарнового месторождения Восток-2 выяснилось, что рудный и нерудный отвалы заселяются разными эпилитными лишайниками. На обломках вмещающих пород, в основном, на гранодиоритах, активно поселяется кладония (*Cladonia sp.*, *Cladonia gracilis* (L.) Wild), а оранжево-бурые глыбы окисленных руд обильно покрыты кустистым стереокаулоном (*Stereocaulon sp.*), при этом нерудные участки лишайником игнорируются. Здесь же, на руде, встречаются черные мелкие пятна накипных лишайников.

Для изучения особенностей биоминерального взаимодействия образцы, отобранные с отвала № 3 окисленных забалансовых руд (обр. 233) и с нерудного отвала № 5 (обр. 235) изучались макроскопически под биноклем и на электронном сканирующем микроскопе EVO-50 XVP с напылением проб Pt. Надо отметить, что срастание лишайников с минеральными обломками подстилки очень прочное, их не удается оторвать как почву с корней, легче происходит разрыв тела лишайника. Такое же прочное «склеивание», скорее всего, с помощью выделяемых ферментов, присутствует и на микронном уровне, что дало воз-

можность проанализировать в контакте и органику, и минералы, прилипшие к ним с поверхности или захваченные при росте. Результаты точечных микроанализов приведены в табл. 1, 2. Спектры во всех точках снимались полностью, отсутствие данных в ячейках означает, что содержание элемента ниже чувствительности прибора.



Cladonia sp. на минеральной подложке.
Начало роста тела лишайника

Таблица 1

Состав органики (лишайник)

Обр.	235-1-4		235-1-6		235-1-7		235-2-2		233-2-2	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
C	75.64	81.20	63.72	72.00	75.57	82.25	26.97	33.07	79.01	83.72
O	22.56	18.18	30.50	25.87	19.80	16.18	72.39	66.64	20.10	15.99
Mg	0.23	0.12	0.71	0.40	0.27	0.14				
Al			0.46	0.23	0.25	0.12	0.16	0.09	0.11	0.05
Si			0.92	0.44	0.34	0.16	0.25	0.13	0.12	0.05
S	0.20	0.08	0.33	0.14	0.43	0.17	0.05	0.02	0.20	0.08
Cl	0.23	0.08	0.27	0.10	0.48	0.18				
Ca	0.74	0.24	0.60	0.20	1.37	0.45				
K							0.03	0.01		
Mn			0.48	0.12						
Fe	0.40	0.09	1.99	0.48	1.49	0.35	0.16	0.04	0.46	0.10

Таблица 2

Состав железистых пленок

Обр.	233-1-1		233-2-1		233-2-2		233—1-1a		235-1-5	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
C	9.49	20.61	9.09	17.47	21.58	48.04	48.74	59.31	56.53	67.55
O	32.70	53.32	44.71	64.55	10.98	18.35	41.37	37.80	32.59	29.23
Mg					0.47	0.52	0.10	0.06	0.15	0.09
Al	1.20	1.16	0.72	0.61	1.64	1.62	0.57	0.31	0.18	0.10
Si	1.01	0.94	1.01	0.83	2.79	2.66	0.73	0.38	0.47	0.24
S	0.83	0.68	0.49	0.35	0.37	0.31	0.17	0/08	0.45	0.20
Cl					0.22	0.17			0.14	0.05
K					0.41	0.28			0.08	0.03
Na									0.20	0.13
Ca									0.34	0.12
Fe	47.79	22.33	36.72	15.19	54.85	26.27	7.72	2.02	8.87	2.28
Zr					5.50	1.61				
As			0.55	0.17						
W	2.81	0.40	2.75	0.35	1.19	0.17	0.59	0.05		
Ir	4.16	0.57	3.97	0.48						

В табл. 1 приведены данные о составе органики (тело лишайника). Характерные особенности следующие: во всех спектрах кроме главного органического элемента С присутствуют S и Fe, а заражение другими элементами зависит от подстилающих минералов.

Окисленные руды содержат обилие гипергенных железистых пленок и корочек. Именно на них поселяется лишайник *Stereoscaulon*. В табл. 2 показан состав этих корочек, а также состав округлых железистых включений размером 1.5—2 мкм, обнаруженных в теле лишайника *Cladonia gracilis* (обр. 235-1-5). В составе всех железистых образований кроме Fe и S присутствует углерод, все корочки содержат W, остальные примесные элементы варьируют в зависимости от наличия в первичной руде тех или иных рудных минера-

лов. Железистые включения в кладонии, возможно, являются результатом жизнедеятельности тех тиобактерий, которым отводится большая роль в преобразовании гипергенных руд [1]. Наблюдается постепенное нивелирование их в теле лишайника: (обр. 235-1-7 — обр. 235-1-6, табл. 1 — обр. 235-1-5, табл. 2). От «бактерии» к лишайнику уменьшается содержание Fe, увеличиваются концентрации C, Ca, Cl.

Минералы подложки, приросшие к лишайникам, разнообразны: полевые шпаты, пироксены, кварц, из рудных шеелит, остальное реже. Интересно, что в спектрах этих минералов тоже присутствует углерод, а стехиометрия их состава обычно нарушена. Это еще раз показывает, что они обработаны ферментами биоты.

Итак, эпилитные лишайники используют горную породу не только как опору для поселения. Образует биоминеральная система, в которой идет химическое взаимодействие между минералами и лишайником. Тяжелые металлы (W, As, Zr, Ag, Ig) не используются растущим организмом, они даже токсичны для него, поэтому шеелит, серебро, некоторые сульфиды сохраняются даже при обработке их ферментами и при соответствующих условиях могут в какой-то степени накапливаться или переоткладываться лишай-

никами. С этой точки зрения, описанные биоминеральные взаимодействия можно действительно отнести к техногенным процессам [2].

Литература

1. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 336 с.
2. Каздым А. А. Техногенез и проблемы биоминералообразования // Минералогия и жизнь. Сыктывкар: Геопринт, 2007. С. 99–101.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТ-ТРИДИМИТОВОЙ ФАЗЫ

О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», Казань

atsic@geolnerud.net

Известно, что в зависимости от структурно-фазовых особенностей кремнезема широко варьируются свойства вещества, что определяет область применения кремнийсодержащего сырья: в аграрном секторе, строительной отрасли и нефтегазодобывающей промышленности [1–3]. В связи с этим очевидна важность не только количественной оценки содержания SiO_2 , но и определение его структурной формы.

В большинстве случаев количественную характеристику такого полезного кремнистого компонента дают результаты рентгенографических исследований. Иногда же ограничиваются оценкой содержания т. н. «свободного SiO_2 » методом гидротермального выщелачивания. При корректной постановке эксперимента данные двух методов показывают высокий коэффициент корреляции. Однако следует учитывать особые условия в ходе проведения анализа. Например, опыт показывает, что кремнезем, который содержится в диатомитах, растворяется значительно труднее, чем в опоках и трепелах. Считается, что это связано с органоминеральными пленками на поверхности кремневых панцирей.

Термином «опал-кристобалит-тридимитовая фаза» (или ОКТ-фаза) в отечественной литературе принято называть основной полезный компонент кремнистых пород — опок и трепелов. В структурном отношении ее представляют как сочетание квазикристаллического кремнезема: рентгеноаморфного опала и микроблоков α -кристобалита и α -тридимита. Соотношению данных компонентов в системе зачастую не придают значения, ограничиваясь лишь полуколичественной оценкой ОКТ-фазы.

В зарубежных источниках существует четкое разделение и классификация разупорядоченного (метастабильного) кремнезема. Такое образование, как ОКТ-фаза именуется несколькими терминами в зависимости от преобладания того или иного компонента. На основе исследований Дж. Джонса и др. [4], опал подразделяется на три формы: opal-A (рентгеноаморфный), opal-C (близок к кристаллическому кристобалиту) и opal-CT (частично упорядоченный кремнезем с преобладанием двух фаз — кристобалита и тридимита). Следует отметить, что эти типы разупорядоченного кремнезема четко различаются по данным рентгеновской дифракции (рис. 1).

Опал-A интерпретируется как очень разориентированный, почти аморфный материал. Структура схожа со структурой стекла, где присутствует некоторая упорядоченность (ближний порядок), которая отсутствует на дальних расстояниях. На дифрактограмме опала-CT присутствуют четыре несколько уширенных пика, положение которых соответствует четырем наиболее интенсивным рефлексам α -кристобалита. Опал-C на дифрактограмме проявляет почти идентичные кристобалиту отражения. Однако пики уширены и слегка сдвинуты в сторону меньших углов.

В осадочных кремнистых породах встречаются конкретные типы свободного кремнезема: opal-A в диатомитах, opal-C или opal-CT в опоках и трепелах. При рентгенографическом изучении осадочных кремнистых пород авторами было обращено внимание, что в пределах конкретного месторождения встречается только один тип ОКТ-фазы.

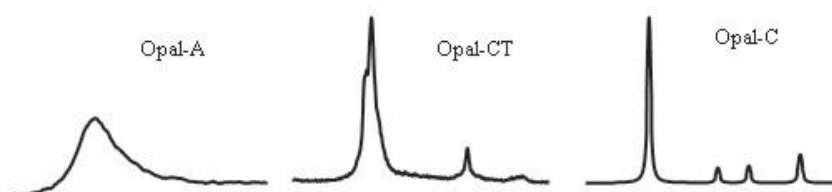


Рис. 1. Типы рентгенограмм кремнезема со структурой кристобалита

При рентгенографических исследованиях ОКТ-фаза регистрируется в интервале углов $18\text{--}25^\circ$ 2θ на медном излучении в виде мультиплета [5]. Следует отметить, что даже в современной международной базе данных порошковой дифракции ICDD PDF нет карточек для идентификации opal-CT. Вероятно причина в том, что ОКТ-фазу принято считать не единым минеральным образованием или минералом, а «механической» смесью опала, кристобалита и тридимита. Действительно, применение метода Ритвелда (рис. 2) показывает, что профиль ОКТ-фазы в указанном угловом диапазоне описывается наложением рефлексов полиморфов SiO_2 — опала (невысоким широким размытым гало с максимумом в области 0.41 нм), кристобалита (четко выраженный пик со значением межплоскостного расстояния $d = 0.405$ нм) и тридимита (триплет рефлексов со значениями $d = 0.431\text{--}0.407\text{--}0.381$ нм).

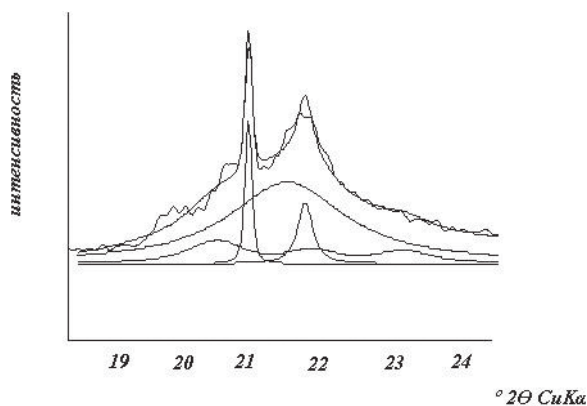


Рис. 2. Разложение мультиплета ОКТ-фазы

Еще в прошлом столетии проводились работы по оценке тридимитовой составляющей в opal-CT. Так, результаты исследований [6] показали, что опал представляет собой часть бесконечного ряда чередований кристобалитовых и тридимитовых пачек. Однако еще раньше в работе [7] кремнезем интерпретировался одномерно разупорядоченной структурой, в которой кристобалит представляется чередующимся с двухслойными тридимитовыми слоями. Авторы доказывали, что эта структура преимущественно тридимитовая, но слои упакованы со случайным поперечным смещением нормали к оси c . В статье [8] структура опала также была представлена как чередование кристобалитовых и тридимитовых слоев. В исследованных ими образцах содержалось в среднем $35\text{--}55\%$ тридимита.

Характер рентгеновских профилей исследованных нами образцов кремнистых пород указывает на постоянство структурных параметров слагающих их минералов: при широких вариациях содержания ОКТ-фазы (opal-CT) отношения интенсивностей диагностических рефлексов с межплоскостными расстояниями (d) ~ 4.3 ; 4.1 и 2.5 Å к их сумме (S) остаются постоянными [9, 10].

Но поскольку соотношение кристобалита и тридимита постоянно независимо от содержания

ОКТ-фазы в пробе и не меняется при гидротермальном выщелачивании, а форма выделения ОКТ-фазы в опоках и трепелах имеет вид глобуль, то можно предположить, что тридимитовый компонент является своеобразным дефектом структуры. Например, поверхностным — по типу луковичной структуры наоалмазов [11]. Это предположение требует дополнительных углубленных исследований.

Таким образом, по результатам рентгенографического анализа ОКТ-фаза рассмотренных опок представляет собой минеральное образование, диагностическими рефлексами которого являются $d \sim 4.3$ Å (60%), 4.1 Å (100%), 2.5 Å (30%). Структуру ОКТ-фазы следует рассматривать как чередование α -кристобалитовых и тридимитовых слоев с детерминированным количеством последних.

Литература

1. Дистанов У. Г., Колюхова Т. П. Опал-кристобалитовые породы — приоритетное сырье для получения жидкого стекла и стеклоизделий // Минеральные ресурсы России, 2009. № 4. С. 17—23.
2. Петровский Э. А. Современные эффективные высокотемпературные теплоизоляционные изделия для промышленного оборудования // Сталь, 2007. № 5. С. 19—21.
3. Иванов С. Э., Беляков А. В. Диатомит и области его применения // Стекло и керамика, 2008. № 2. С. 18—21.
4. Jones J. B., Sanders J. V., Segnit E. R. Structure of Opal // Nature, 1964. V. 204. P. 990—991.
5. Ильичёва О. М., Наумкина Н. И., Лыгина Т. З. О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема // Вестн. Казан. технол. ун-та, 2010. № 8. С. 459—464.
6. Elesa J. M., Rice S. B. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal // Clays and Clay Minerals, 1996. V. 44. N4. P. 492—500.
7. Wilson M. J., Russel J. D., Tait J. m. A new interpretation of the structure of disordered α -cristobalite // Contrib. Mineral. Petrol., 1974. V.47. P. 1—6.
8. Guthrie G. D. Jr., Bish D. L. Modeling the X-ray diffraction pattern of opal-CT // AM, 1995. V. 80. P. 869—872.
9. Наумкина Н. И., Зорина С. О., Ильичёва О. М., Афанасьева Н. И. Структурно-фазовые трансформации минералов кремнистых пород верхнего мела и палеоцена востока русской плиты // Тезисы докладов XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии, 2010. С. 105—107.
10. Наумкина Н. И., Зорина С. О., Ильичёва О. М., Афанасьева Н. И. Диагностика минеральных компонентов палеоценовых опок разреза «каменный яр» методом рентгеновского количественного фазового анализа // Доклады XI Съезда РМО и Федоровской сессии, 2010. С. 50—52.
11. Юрьев Г. С., Маренкин С. Ф., Косов А. В. Модель пространственной луковичной структуры алмаз/графит // Сборник докладов ФТТ, 2005. С. 422—424.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИРКОНА ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД СРЕДНЕГО ПОБУЖЬЯ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Е. А. Ильченко, Т. Н. Лупашко, В. А. Гаценко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

Ilchenko@igmof.gov.ua

Впервые с целью качественной оценки степени преобразования циркона в условиях амфиболитовой фации метаморфизма методами фотолюминесценции (ФЛ) и инфракрасной (ИК-) спектроскопии изучены степень кристалличности и состав собственных и примесных дефектов его структуры из ильменит-биотитовых (Vt-) и гранат-ильменит-кварцевых амфиболитов (Gr-амфиболиты) Чернопольской структуры (Среднее Побужье, Украинский щит) [1]. Vt-амфиболиты по особенностям нормативного состава отвечают ферромонцонаброноритам, а Gr-амфиболиты — ферромонцоноритам. Они образовались (данные геотермобарометрических расчетов по породообразующим минералам) при температурах 950–1000 и 940–1000 К и давлениях 0.43–0.57 ГПа и 0.56–0.8 ГПа, соответственно. Цирконы (≤ 0.1 мм) в каждой из шести проб (двух — из Vt- и четырех — из Gr-амфиболитов) представлены тремя разновидностями: первые две — прозрачные розовые (20–40 % выборки) и мутные коричневые (5–15 %) призматические кристаллы, а третья — округлые прозрачные бесцветные или розоватые зерна с алмазным блеском. Под стереоскопическим микроскопом установлена неоднородность внутреннего строения ~ 25 –40 % кристаллов циркона: ядра реликтовой фазы (чаще в кристаллах из Vt-амфиболитов), ростовая зональ-

ность (во второй и третьей разновидностях), газово-жидкие и твердые включения. Исследования полированных срезов кристаллов на растровом электронном микроскопе в режиме SOMPO подтверждают гомогенность состава большинства индивидов.

Спектры ФЛ записаны для отдельных кристаллов циркона, природных и отожженных на воздухе (1173 К, 20, 60 и 90 мин.), в диапазоне 400–700 нм (300 К). В спектрах фиксируются полосы излучения собственных дефектов структуры $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ (450 нм), SiO_2^- (дивакансия кислорода, 540 нм) и SiO_3^{3-} (вакансия кислорода, 600 нм) и линии излучения примесных ионов Dy^{3+} (рис. 1 а, б) [2 и др.]. Спектры с тремя полосами излучения дефектов $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$, SiO_2^- и SiO_3^{3-} свойственны цирконам из Vt-амфиболитов (тип I, рис. 1 а), а спектры с двумя полосами $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ и SiO_2^- — цирконам из Gr-амфиболитов (тип II, рис. 1 б).

В спектрах циркона из Vt-амфиболитов, при переходе от одной его разновидности к другой, изменяется только интенсивность полосы $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$. В частности, для розовых кристаллов циркона с яркой светло-желтой и желтой ФЛ (рис. 1, а; спектры Ia и Ib), в которых ядро реликтовой фазы доминирует над внешней оболочкой, соотношение интенсивности полос собственных дефектов схематически выглядит

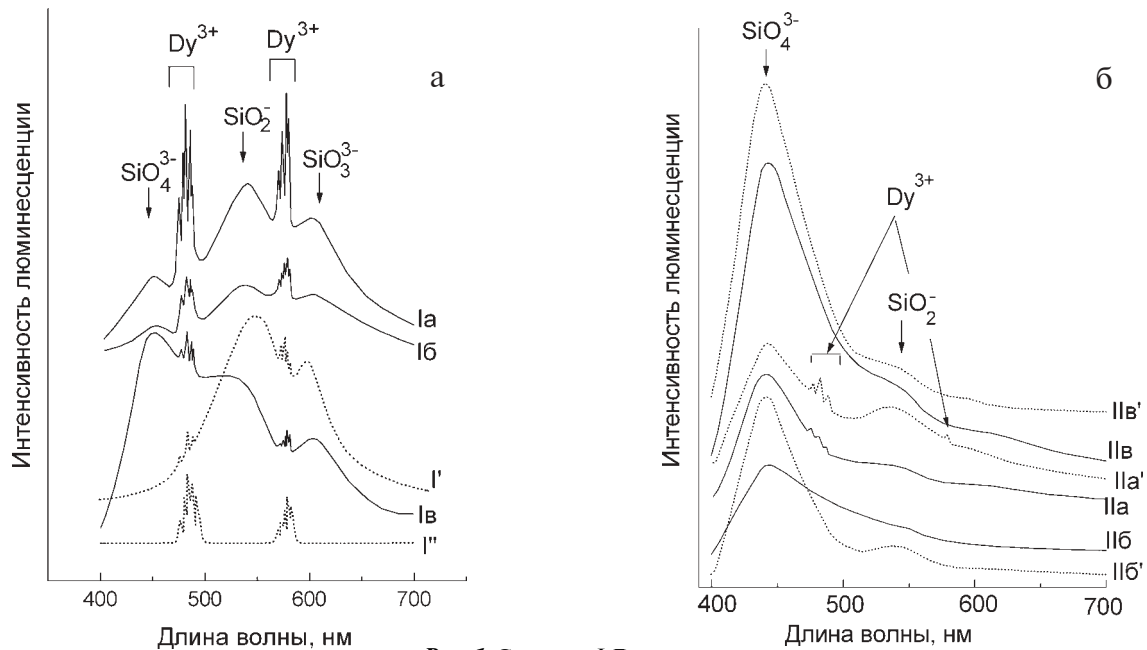


Рис. 1. Спектры ФЛ циркона.

а — цирконы из Vt-амфиболитов: природные розовые призматические кристаллы (Ia и Ib) и округлые прозрачные бесцветные зерна (Iв), отожженные на воздухе при 1173 К, 20 мин. (I') и 60 мин. (I''); б — цирконы из Gr-амфиболитов: природные розовые (IIa) и коричневые (IIб) призматические кристаллы, округлые бесцветные зерна (IIв), отожженные на воздухе при 1173 К, 20 мин. (IIa', IIб' и IIв', соответственно)

как $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$, а для прозрачных бесцветных его зерен с желтовато-зеленоватой ФЛ (спектр Iв) — как $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- > \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$. Содержание примеси Dy^{3+} уменьшается от розовой разновидности к бесцветной. Единичные кристаллы розовых цирконов со спектрами Ia и яркой светло-желтой ФЛ выявлены лишь в одной из проб Vt-амфиболитов. Природные кристаллы коричневой разновидности не люминесцируют, что обусловлено их метамиктностью, подтверждаемой и их ИК-спектрами. После 20-минутного отжига все цирконы Vt-амфиболитов, включая и визуально коричневые, дают ярко-желтое излучение одного оттенка и идентичные спектры, хотя отжиг природных цирконов в аналогичных условиях, как правило, разрушает все кислородно-вакансионные дефекты, отвечающие за ФЛ. В этих спектрах зафиксированы две интенсивные полосы SiO_2^- и SiO_3^{3-} с соотношением интенсивностей $\text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$, а полоса $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ исчезает в результате дегидратации (рис. 1, а; I'). 60-минутный отжиг приводит к удалению полос SiO_2^- и SiO_3^{3-} и к заметному росту интенсивности линий Dy^{3+} (рис. 1, а; I'').

В спектрах всех разновидностей циркона из Gr- амфиболитов (коричневая чаще не излучает) полоса дефектов SiO_3^{3-} не установлена, а полоса $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ всегда интенсивней (иногда в 5 раз), чем SiO_2^- (рис. 1, б, спектры IIа, IIб и IIв). Вариации в значениях параметра $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-/\text{SiO}_2^-$ коррелируют с изменением цвета ФЛ от желтоватого и голубовато-зеленого ($\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$) до голубого ($\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^-$). После отжига (20 мин.) цирконов количество полос излучения в спектрах не меняется, но значения параметра $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-/\text{SiO}_2^-$ иногда увеличива-

ются. При этом, максимум полосы $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ в спектрах коричневой и бесцветной разновидности смещается к 440 нм, их голубая ФЛ меняется на фиолетовую (рис. 1, б; IIб' и IIв'). После 60-минутного отжига интенсивность этой полосы резко уменьшается ($\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- = \text{SiO}_2^-$). Разрушение дефектов SiO_2^- в цирконах из Gr-амфиболитов, по сравнению с кристаллами из Vt-амфиболитов, происходит в результате более продолжительного отжига (90 мин.), а рост интенсивности линий Dy^{3+} в спектрах также вызван частичной термической рекристаллизацией их структуры.

ИК-спектры природных и отожженных кристаллов циркона сняты в диапазоне $8000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ при 300 К на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FTIR. Сильное уширение и диффузность полос поглощения вторых обертонов и комбинационных тонов колебаний связей Si—O структуры циркона в области $2000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ — результат сильной или умеренной степени метамиктности всех трех его разновидностей [5-6]. Незначительное уменьшение полуширины полос поглощения в диапазонах $2000\text{--}1400$ и $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ даже после 60-минутного отжига (рис. 2) указывает на то, что кристалличность структуры циркона либо вообще не восстанавливается, либо восстанавливается только частично. Индивидуальные полнокристаллического циркона не обнаружены.

В диапазоне $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ в области валентных колебаний OH-групп и воды всех спектров цирконов присутствуют разные по частоте и полуширине полосы поглощения (рис. 2, а, б). В спектрах некоторых полностью метамиктных цирконов из Vt-амфиболитов наблюдаются широкая сильная полоса поглощения молекулярной воды ~ 3400 с плечом

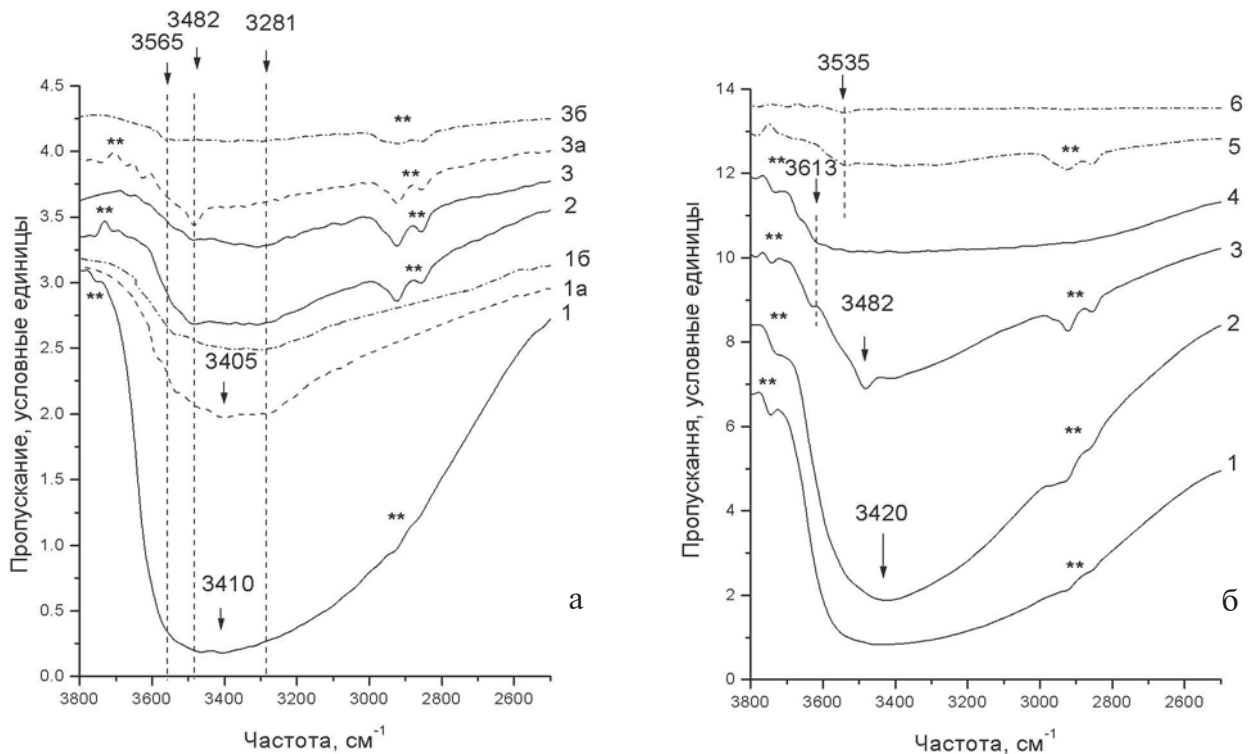


Рис. 2. ИК-спектры поглощения циркона в диапазоне валентных колебаний О-Н-связей воды и гидроксильных групп $3800\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ из Vt- (а) и из Gr-амфиболитов (б).

Кривые 1-3 (рис. а) и 1-4 (рис. б) — зерна природного циркона; 1 а-б и 3 а-б (рис. а), а 5-6 (рис. б) — отожженного на воздухе при 1173 К. Природные зерна — сплошная кривая; отожженные — пунктирная (20 мин.) и штрих-пунктирная (60 мин.). ** — паразитные полосы

$\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а; 1, 1а) и ее обертоны $\sim 5160 \text{ см}^{-1}$ [5], исчезающие после 20-минутного отжига. Слабая широкая полоса $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ сохраняется и после 60-минутного отжига (рис. 2, а; 1б). Подобные полосы в области $3800\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$, присутствующие во всех спектрах, часто перекрываются с более узкими слабыми полосами. Все они, вероятно, принадлежат валентным колебаниям связей О—Н водородсодержащих дефектов (гидроксилы и молекулы H_2O , участвующие в сильных водородных связях) [4—6]. Для отожженных цирконов из обоих типов амфиболитов характерны слабые полосы в диапазоне $3800\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а, б).

ИК-спектры цирконов всех разновидностей из Гг-амфиболитов в диапазоне $3800\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ по характеру кривых поглощения весьма сходны с рассмотренными выше (рис. 2, а, б). Важно отметить большее содержание водородсодержащих дефектов в цирконах из Гг-амфиболитов, по сравнению с цирконами из Вт-амфиболитов, на что указывает в 2—3 раза более высокая интенсивность аналогичных полос поглощения в их спектрах.

Установленные вариации в составе и концентрациях собственных и примесных дефектов в цирконах из Вт-амфиболитов свидетельствуют о высокой степени их неравновесности в условиях метаморфизма, признаком которой также является и широкое распространение реликтовых фаз в их кристаллах, что, возможно, связано с ограниченным доступом флюидных потоков. Для циркона из Гг-амфиболитов равновесное состояние, вероятно, было достигнуто. Интенсивные полосы дефектов SiO_2^- и SiO_3^{3-} в спектрах ФЛ отожженных цирконов из Вт-амфиболитов с соотношением интенсивности $\text{SiO}_2^- \rightarrow \text{SiO}_3^{3-}$, характерные для спектров природных кристаллов циркона из глубоких ультраосновных и основных магматических пород (пикритов, габбро, некоторых карбонатитов и др. [2, 3]), позволяет предположить, что первичными для них породами были базиты. Наличие полос дефектов SiO_2^- в спектрах отожженного циркона из Гг-амфиболитов также, вероятно, свидетельствует о сохранении в них микрофаз циркона этих же пер-

вичных пород основного состава — базитов. Результаты исследований позволяют заключить, что для изотопных определений абсолютного возраста первичных пород лучше использовать цирконы из Вт-амфиболитов. Цирконы из Гг-амфиболитов, как наиболее метаморфогенно преобразованные, могут давать дискордантные значения возраста.

При переходе от Вт- к Гг-амфиболитам растёт несовершенство структуры (степень метамиктности) кристаллов циркона, сопровождаемое резким увеличением концентрации структурной воды, ОН-групп и воды во включениях. Взаимодействие циркона с обогащенной водой флюидами приводит также к увеличению параметра ФЛ $\text{SiO}_4^{3-}\text{-OH}^-/\text{SiO}_2^-$, несущего информацию о преобразованиях реальной структуры его кристаллов в высокотемпературных условиях амфиболитовой фации метаморфизма.

Литература

1. Гаценко В. О., Литвиненко Ю. О. Ільменіт-біотитові амфіболіти Чечерпільської структури Середнього Побужжя // Мінерал. журн., 2010. Т. 32, № 4. С. 86—99.
2. Вотяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. 235 с.
3. Лунашко Т. Н., Артеменко Г. В., Легкова Г. В. и др. Петрологическая информативность спектроскопических свойств циркона из кристаллических пород Среднего Приднепровья. // Минерал. журн., 2005. Т. 27, № 3. С. 116—127.
4. Nasdala L., Bearn A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyle groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO_4) // Amer. J. Sci. 2001. 30, № 10. P. 831—857.
5. Woodhead J., Rossman G. R., Thomas A. P. Hydrous species in zircon. // Amer. Miner., 1991. 76, № 9—10. P. 1533—1546.
6. Zhang M., Salje E. K. H., Ewing R. C. Infrared spectra of Si—O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization // J. Phys.: Condens. Matter., 2002. V. 14. P. 3333—3352.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ В БРИТОЛИТЕ

Е. А. Калиниченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

kalinichenko@igmr.gov.ua

Исследования апатитоподобных структур с замещениями ионов Ca^{2+} катионами разного типа, в том числе переходных металлов, РЗЭ и актиноидов, обусловлены их разнообразным практическим применением, в частности, в качестве эффективных материалов для удержания ионов металлов, включая радионуклиды, и матриц для создания искусственных материалов [1–3]. Распределение примесных ионов железа в структуре существенно зависит от происхождения и химического состава апатита [3]. Бритолиты — минералы со структурой апатита ($\text{Na}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{REE}$)₁₀(Si, P)₆ $\text{O}_{24}(\text{OH}, \text{F})_2$, содержащие атомы РЗЭ разного типа, при соотношении $\text{Si}/\text{P} > 1$ [1, 2]. Несмотря на общие черты, закономерности замещений в апатитах и бритолитах заметно отличаются [1–3]. Исследования изоморфизма $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ в бритолите практически не проводились [2].

Целью данного исследования было исследовать распределение ионов железа в структуре бритолита, используя метод компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование структуры апатита было проведено в нескольких работах — при замещениях $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$ в фторапатите (ФАП) и бритолите [1] и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ в гидроксилapatите (ГАП) [3].

Изменение колебательной энтропии при замещениях в катионных позициях $\text{M(I)} \rightarrow \text{M(II)}$ в ФАП и бритолите $\Delta S_{\text{vib}} \cong 0$ [1]. Соответственно, для реакции внутрикристаллического обмена $\text{Ca(II)} + \text{Fe(I)} \rightarrow \text{Ca(I)} + \text{Fe(II)}$ изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ равно (без проведения минимизации)

$$\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}} \approx \Delta u(\text{Fe}) - \Delta u(\text{Ca}),$$

где индекс $\text{I} \rightarrow \text{II}$ указывает направление перехода примесного иона, $\Delta u = u(\text{II}) - u(\text{I})$, $u(\text{I}), u(\text{II})$ — энергия катиона в позициях M(I) и M(II) , соответственно.

Присутствие SiO_4 -групп снижает симметрию структуры бритолита относительно апатита, вследствие чего катионные позиции M(I) расщепляются на M(I) и M(Ia) [2]. Энергию ионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ и Fe^{3+} в M(I) , M(Ia) и M(II) (в центре прямоугольного параллелепипеда) вычисляли в узлах прямоугольной сетки $0.02 \times 0.02 \times 0.02 \text{ \AA}^3$ в объеме этого параллелепипеда, размеры которого ($\sim 0.5 \times 0.7 \times 0.9 \text{ \AA}^3$) определяли, исходя из увеличенного в $\approx 3-5$ раз среднеквадратичного теплового смещения δ , рассчитанного по величине B_{iso} [2].

Взаимодействие рассматриваемых ионов с ионами структуры аппроксимировали кулоновским потенциалом (при формульных зарядах ионов) и, с анионами на коротких расстояниях: ионов Ca^{2+} — потенциалом Бэкингема [1], примесных ионов железа — потенциалом Борна-Майера (с параметрами взаимодействий с ионами F^- [4] и O^{2-} [5]). Заряд протона ОН-группы принимался равным $+1e$. При замещении

ионов $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ и/или $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ одновременно проводили соответствующее количество замещений $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ на расстояниях $\approx 10-12 \text{ \AA}$ от рассматриваемых структурных позиций.

Электростатическую энергию вычисляли методом Эвальда [6], предельный радиус суммирования в обратном пространстве: $k_{\text{max}} \approx 2.98 \text{ \AA}^{-1}$ (по ~ 1900 векторам обратной решетки $|k| \leq k_{\text{max}}$). Транслируемая ячейка содержала $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек (≈ 350 атомов). Взаимодействие на коротких расстояниях учитывали в пределах 20 \AA [6]. Полученные поверхности потенциальной энергии (ППЭ) были исследованы на наличие минимумов, соответствующих устойчивым положениям иона в структуре [7].

При фиксированных положениях ионов (минимизация не проводилась) и электростатическом взаимодействии между катионами их распределение в структуре не влияет на энергию ионов в M(I) , M(Ia) и M(II) . Исходя из кристаллохимической формулы исследовавшегося образца бритолита ($0.91 \text{ мас. \% Fe}_2\text{O}_3$) [8] и учитывая, что $\sim 15 \%$ атомов РЗЭ расположены в позициях M(I) и M(Ia) [1, 2], рассматривали элементарную ячейку бритолита ($\text{M}^{2+}_{2.875} \text{M}^{3+}_{1.125}$)₄ ($\text{M}^{2+}_{1.5} \text{M}^{3+}_{4.25 \cdot 0.25}$)₆ [$(\text{Si}_{4.5} \text{P}_{1.5})_6 \text{O}_{24}$] ($\text{F}_{1.375} \text{O}_{0.5 \cdot 0.125}$)₂. Были использованы кристаллографические координаты ионов в образце LOS [2], который по химическому составу и параметрам элементарной ячейки подобен исследовавшемуся образцу ($a = 9.554(2) \text{ \AA}$, $c = 7.102(3) \text{ \AA}$) [8]. Количество ОН-групп в исследовавшемся образце было незначительно, поэтому при моделировании наличия ОН-группы ион H^+ размещали в колонне анионов на расстоянии $1 \text{ \AA} \approx |\text{O}-\text{H}|$ от иона O^{2-} вдоль вертикальной оси в направлении от плоскости $(\text{M(II)})_3$. Было рассмотрено несколько вариантов распределения ионов и вакансий (произвольно и приблизительно равномерно) — близко расположенные и более удаленные от рассматривавшихся позиций.

Значения $\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}} \approx \Delta u(\text{Fe}) - \Delta u(\text{Ca})$ при наиболее предпочтительных вариантах структуры для замещений ионами железа в M(II) (наименьшие $\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$, ионы P^{5+} максимально отдалены от рассматриваемых позиций M(Ia) , M(I) и M(II)) приведены в таблице (верхняя и нижняя строки — при ионах O^{2-} и OH^- в указанной позиции, соответственно). Схематически показано размещение катионов и вакансий (остальные позиции заняты ионами M^{3+}) в треугольниках $(\text{M(II)})_3$ вдоль вертикальной оси и структура колонны анионов, проходящей через центры этих треугольников. Отмечена позиция M(II) , в которой проводили замещение. Выделены значения $\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ для наиболее предпочтительных вариантов замещений.

Для всех рассмотренных вариантов минимумы на ППЭ ионов железа в M(I) , M(Ia) и M(II) смещены

Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G_{I \rightarrow II}$ в реакции внутрикristаллического обмена ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при некоторых вариантах локальной структуры в бритоците

Локальная структура				$\Delta U_{Ia \rightarrow II}$, эВ		$\Delta U_{I \rightarrow II}$, эВ	
				Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
(Ca) ₃	(Ca(Fe)) ₃	() ₃	(Ca) ₃	0.56	0.87	0.20	-3.40
				0.21	2.41	-0.10	-1.12
(Ca) ₃	(□ _M , Ca(Fe)) ₃	() ₃	(Ca) ₃	0.38	-0.28	0.03	-4.55
				0.39	2.31	0.08	-1.23
() ₃	(□ _M , M ²⁺ , Ca(Fe)) ₃	() ₃	(Ca) ₃	0.24	-0.83	-0.11	-5.11
				0.37	2.12	0.06	-1.42
F ⁻	O ²⁻ / H-O	F ⁻	F ⁻				
(Ca) ₃	(□ _M , M ²⁺ , Ca(Fe)) ₃	() ₃	(Ca) ₃				
F ⁻	F ⁻	F ⁻	O ²⁻	1.00	2.38	0.63	-1.93
			H-O	0.97	1.47	0.43	-2.98
O ²⁻							
H-O	F ⁻	F ⁻	F ⁻	1.01	2.25	0.66	-2.03
				0.69	1.34	0.46	-1.25
F ⁻	O ²⁻	F ⁻	F ⁻	0.22	-0.90	-0.13	-5.18
				0.37	2.09	0.05	-1.45
F ⁻	O ²⁻	□	F ⁻	0.19	-0.72	-0.16	-5.00
				0.27	2.10	-0.05	-1.44

на $\sim 0.1-0.3 \text{ \AA}$ от соответствующей позиции в исходной структуре. Это может быть обусловлено определенной деформацией структуры, поскольку ионные радиусы примесных ионов заметно меньше: $R_i(Fe^{3+}) < R_i(Fe^{2+}) \ll R_i(Ca^{2+})$ в одинаковом координационном окружении [3].

Исходя из полученных численных данных, примесные ионы Fe^{2+} в бритоците расположены в позициях M(Ia): $\Delta G_{I \rightarrow II}(Fe^{2+}) > 0$ и $\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{2+}) > 0$, при этом замещение ионов Fe^{2+} в M(I), относительно наиболее вероятной позиции M(Ia) (в структуре с $\max(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{2+})) > 0$), не происходит: $\Delta G_{I \rightarrow Ia, \max}(Fe^{2+}) = 0.3 \div 0.5 \text{ эВ} < 0$. Примесные ионы Fe^{3+} расположены возле ионов O^{2-} , прежде всего, в треугольниках ($\bullet_M, M^{2+}, Fe^{3+}(II)$)₃, с меньшей вероятностью – в треугольниках ($\bullet_M, M^{3+}, Fe^{3+}(II)$)₃: $\Delta G_{I \rightarrow II}(Fe^{3+}) < 0$ и $\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{3+}) < 0$. При определенных вариантах локальной структуры возможно замещение ионами Fe^{3+} в M(Ia) ($\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{3+}) > 0$, особенно, возле OH-группы или иона F), поскольку количество энергетически наиболее выгодных позиций M(II) ($\min(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{3+})) < 0$) ограничено. Замещение $Fe^{3+}(II)$ невозможно при более удаленном ионе O^{2-} или без близкорасположенной вакансии \bullet_M .

В бритоците вероятность замещения $Fe^{3+}(II)$ на большем удалении от атомов P выше (в таблице приведены данные для таких вариантов структуры). Поэтому можно предположить, что вблизи ионов $Fe^{3+}(II)$ находятся SiO_4 -тетраэдры и ионы O^{2-} . Это согласуется с тем, что в природных апатитах ионы Fe^{3+}

встречаются в незначительных количествах и с подобными параметрами $F^- - O^- - F^-$ -центров (удалены от ионов железа) в бритоците и апатите [8].

Методом компьютерного моделирования показано, что ионы Fe^{2+} в бритоците занимают катионные позиции M(Ia), ионы Fe^{3+} – в основном, позиции M(II), в треугольниках ($\bullet_M, M^{2+}/M^{3+}, Fe^{3+}(II)$)₃ рядом с ионом O^{2-} в колонне, в меньшей мере – позиции M(Ia).

Литература

1. Chartier A., Meis C., Gale J. D. Computational study of Cs immobilization in the apatites $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_4La_6(SiO_4)_6F_2$ SiO F and $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ // Phys. Rev. B. 2001. V. 64, 085110.
2. Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G. On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data // Am. Mineral. 2001. V. 86, № 9. P. 1066–1075.
3. Jiang M., Terra J., Rossi A. M. et al. Fe^{2+}/Fe^{3+} substitution in hydroxyapatite: Theory and experiment // Phys. Rev. B. 2002. V. 66, 224107.
4. Atkinson K. J. W., Grimes R. W., Owens S. L. Simulation of fluorine migration in NiF_2 // Solid State Ionics. 2002. V. 150, № 3–4. P. 443–448.
5. Haavik C., Stolen S., Hanfland M., Catlow C. R. A. Effect of defect clustering on the high-pressure behaviour of wustite. High-pressure X-ray diffraction and lattice energy simulations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5333–5340.

6. *Nam K., Gao J., York D. M.* An efficient linear-scaling Ewald method for long-range electrostatic interaction in combined QM/MM calculations // *J. Chem. Theory Comput.* 2005. V. 1, № 1. P. 2–13.

7. *Миняев Р. М.* Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механиз-

мы химических реакций // *Усп. химии.* 1994. Т. 63, № 11. С. 939–961.

8. *Калиниченко А. М., Мельников В. С., Брик А. Б. и др.* Ионы железа и электронно-дырочные центры в бритолите и искусственном Fe-гидроксилapatите // *Минералогический журнал*, 2010. Т. 32, № 2. С. 45–56.

МАТРИЧНЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ УРОЛИТОВ

В. И. Каткова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Katkova@geo.komisc.ru

Проблемой уролитиаза в последние десятилетия занимались исследователи самых различных областей наук. Однако до настоящего времени нет убедительной модели образования минеральных образований в мочевыводящих путях.

На процесс камнеобразования влияет множество причин, но при этом воздействие определенных факторов может способствовать камнеобразованию у одних лиц, а у других — нет. Предположим, что главную роль в камнеобразовании играют не сами почки, а другие органы или организм в целом, тогда возникает вопрос: почему редко наблюдается двустороннее образование камней, а удаление камня обязательно привело бы к рецидиву. Однако согласно исследованиям С. А. Возианова и его соавторов (1998) повторное камнеобразование наблюдается в 20–25 % случаев [2].

При исследовании 80 мочевых камней, полученных от лиц, проживающих в г. Сыктывкаре, было установлено, что на долю оксалатов приходится 62 %, фосфатов — 21 % (апатит- и струвитсодержащие камни) и уратов — 9 %. Среди конкрементов смешанного состава оксалаты с фосфатами и оксалаты с мочевой кислотой составляют по 4 %. Все камни, состоящие из мочевой кислоты, были обнаружены у мужчин. Кроме того, замечено, что у них уролитиаз встречается чаще, чем у женщин. По данным анализа 50 анамнезов наследственный фактор имел место в 10 случаях (20 %) при отсутствии сведений в 8 случаях (16 %). По статистике наибольшее число случаев мочекаменной болезни (МКБ) на 1000 человек регистрируется в Вуктыльском, Усть-Цилемском районах Коми республики и г. Сыктывкаре. В динамике с 2007 по 2011 год во многих районах отмечается рост МКБ.

Ранее нами была предпринята попытка создания теоретической модели формирования уролитов в зависимости от их минерального состава. Определяющая роль в генезисе мочевых камней была приписана жизнедеятельности грибковой микрофлоры [3].

Целью данной работы является детализация одного из звеньев в цепи патогенного минералообразования при уролитиазе, основывающаяся на результатах экспериментальных работ и литературных данных.

Одна из ранних теорий (кристаллизационная) связывала возникновение камней с нарушением колло-

идного состояния мочи и последующей кристаллизацией солей. Согласно кристаллизационной теории для формирования уролита необходимым условием считалось наличие ядра, в качестве которого могли служить поврежденные клетки, микробные тела. Отложение органических веществ рассматривалось как вторичный процесс. Дальнейшие исследования позволили утверждать, что в камне всегда присутствует органическое вещество. Вопрос о том, откуда появляется матрица, и каким образом она участвует в создании минеральных агрегатов, оставался открытым [1].

Биохимические исследования показали, что основной матрицы, как правило, являются ингибиторы минерализации, вырабатываемые почечным уротелием. Было установлено, что нет различий в составе матрицы фосфатных и оксалатных камней. Альбумин, уропонтин (остепонтин) и протромбин родственные белки содержатся во всех типах уролитов, но в кальциофосфатных образованиях преобладает Тамм-Хорсфалл гликопротеин (уромодулин) [5]. Перечисленные ингибиторы являются кальцийсвязывающими белками.

Для решения проблемы молекулярной природы взаимодействия органических и минеральных компонентов в биоминералах были проведены эксперименты. Для этой цели фрагменты дентина зубов человека подвергались воздействию щавелевой кислоты (биогенной и абиогенной) [4]. Матрицей для зарождения и роста новообразованных минералов послужил биоапатит. Выраженная структурная и фазовая трансформации глобулярных агрегатов биоапатита сопровождалась дефосфорилированием дентина и формированием уэвеллита или уэдделлита на его поверхности (рис. 1).

Полученные результаты наводят на мысль, что микробиота и ионы $C_2O_4^{2-}$ в мочевыводящей системе преобразуют ингибиторы минерализации в биоминеральные образования оксалата кальция (рис. 2). Воздействие бактериальных ферментов на кальцийсвязывающие фосфорилированные сиалопротеины, в частности, уропонтин или уромодулин, способствует к образованию карбонатсодержащего апатита ($CaOH$) и струвита.

Таким образом, можно сказать, что система регуляции защитных реакций организма, в ответ на ин-

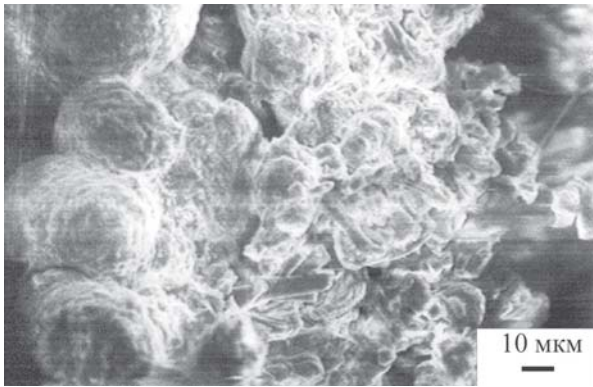


Рис. 1. Розетки уэвеллита, сформированные при взаимодействии биогенной щавелевой кислоты и биоапатита дентина

фекционный или химический ($C_2O_4^{2-}$) характер воздействия в мочевых органах, приводит к формированию минеральных агрегатов.

Исследования проводились при поддержке грантов по программе Президиума фундаментальных исследований РАН № 09-П-5-1026 и РФФИ № 11-05-00620-а.

Литература

1. Вайнберг З. С. Камни почек. М.: Медицина, 1971. 198 с.
2. Возіанов О. Ф., Павлова Л. П., Дзюрак В. С. та ін. Епідеміологія сечокам'яної хвороби як базис до її

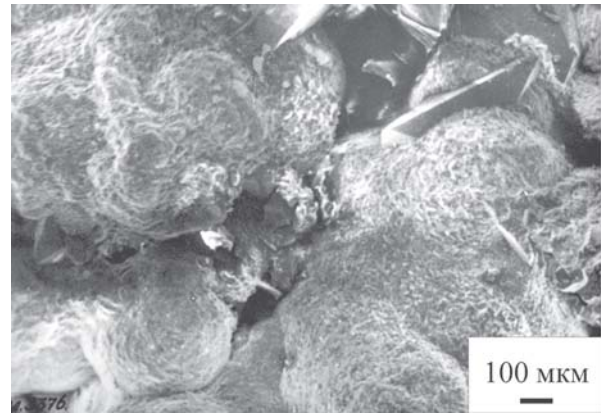


Рис. 2. Розетки уэвеллита в уролите

профілактики та організація медичної допомоги // Праці VIII Пленуму асоціації урологів України. К., 1998. С. 3–7.

3. Каткова В. И. Мочевые камни. Сыктывкар, Изд. Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.
4. Каткова В. И. Биоминералогия стоматолитов. Екатеринбург УрО РАН, 2006. 111 с.
5. Fouad Atmani, Patricia A, Glenton, Saeed R. Khan. Identification of proteins extracted from calcium oxalate and calcium phosphate crystals induced in the urine of healthy and stone forming subjects // Urol. Res., 1998. 26. P. 201–207.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА БИОГЕННОГО ГИДРОСИЛАПАТИТА ПО ДАННЫМ ЭПР

Е. В. Кириенко¹, Н. Н. Багмут², В. В. Бевз², Е. Г. Мзиков²

¹ Киевский национальный университет, Киев

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев
ndudchenko@igmof.gov.ua

Гидроксилапатит (ГАП) является одним из важнейших биоминералов, поскольку он входит в состав многих биологических тканей. Биогенный гидроксилапатит содержится в скорлупе яиц, кораллах, входит в состав костей (примерно 70 % веса) [1], зубов и патогенных образований (почечные, зубные, слюнные камни и т. д.) позвоночных животных и человека. Следует отметить, что гидроксилапатит в составе костей и зубов представляет собой карбонатгидроксилапатит непостоянного состава, который зависит от возраста кости, места отбора пробы, вида животных и их питания [2].

Нанокристаллы биогенного апатита имеют разную форму (игло- и пластиноподобную) и размеры (от 5–6 до 32–36 нм) [2]. Размеры кристаллического гидроксилапатита увеличиваются со зрелостью кости. Считают, что длину кристаллов костного апатита определяет коллагеновая матрица [1]. Было отмечено, что отношение c/a в апатите растет в зависимости от возраста [2], так как с возрастом происходят изоморфные замещения ионов фосфора и гидроксил-ионов другими ионами (например, карбонат-ионом) и при этом изменяется размер элементарной ячейки кристалла.

Элементарная кристаллическая ячейка апатита, которая, повторяясь в пространстве за счёт операций симметрии, воспроизводит полную кристаллическую структуру, представляет собой прямоугольную ромбическую призму с $a = 9.432$ и $c = 6.881$ Å, содержание атомов в которой задается формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Ионы гидроксилапатита расположены в углах основания элементарной ячейки и лежат на одинаковых расстояниях друг от друга, образуя интервалы, равные половине высоты ячейки. Шесть из каждых десяти ионов кальция в ячейке связаны с гидроксильными группами на вертикалях. Следующие друг за другом плоские треугольники, составленные из ионов кальция, последовательно повернуты на 60° , находятся друг от друга на расстояниях, равных половине значения параметра элементарной ячейки. Четыре других иона кальция элементарной ячейки расположены вдоль двух обособленных вертикалей, параллельных оси c , на высотах, равных половине расстояния между связанными гидроксильными ионами и кальциевыми треугольниками. Ионы кальция координируются ортофосфатными тетраэдрами [1]. Кристаллическая структура ГАП

принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}_3/m$ гексагональной симметрии. Твердость составляет 5 по 10-бальной шкале Мооса. В целом, структура гидроксилapatита склонна к изоморфному замещению. Известно, что стронций, свинец и натрий обратимо могут замещать кальций в его узлах. Точно также фторид- и хлорид-ионы могут замещать ионы OH^- . В костном апатите большинство замещений (железом, медью, свинцом, марганцем, оловом, алюминием, стронцием и бором) проявляется в небольшом количестве, за исключением замещения ионами карбонатов. Эти изоморфные замещения фиксируются по изменениям параметров элементарной ячейки.

В исследованиях апатитов методами радиоспектроскопии еще в 60-е годы прошлого века большое внимание уделялось вопросам, связанным с примесными ионами [1]. Изучались механизмы вхождения катионов и их распределение между координационными положениями Ca, а также вхождение в анионную часть структуры апатита таких элементов как углерод, кремний и сера; рассматривались механизмы замещения фторид-иона гидроксильной группой. Радиоспектроскопия биоapatитов, как самостоятельное направление, сформировалось в середине 70-х годов в связи с развитием метода ретроспективной ЭПР-дозиметрии. Наиболее широко из радиоспектроскопических методов использовался электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Информация о структуре и свойствах биогенного гидроксилapatита является крайне важной для решения многих фундаментальных и прикладных проблем. Целью данной работы было исследование свойств биогенного гидроксилapatита из костей человека после их термообработки. Исследование свойств биогенного гидроксилapatита проводили методом ЭПР.

Поскольку вид спектра ЭПР и его интенсивность зависят от способа и времени нагрева, выбрали один способ термообработки («полный тепловой удар»). Кости измельчали в ступке из нержавеющей стали. При этом тщательно контролировали, чтобы в пробу не попали посторонние примеси. Из полученного порошка готовили семь навесок массой по 0.2 г. Каждую навеску помещали в тигель. Трубочатую печь нагревали до 700 °С, ставили в нее первый тигель и прогревали его при этой температуре в течении 1 часа. После этого, тигель вынимали, а полученный отожженный гидроксилapatит помещали в герметичную емкость. Остальные шесть образцов отжигали таким же образом при температурах: 750 °С, 800 °С, 850 °С, 900 °С. Было замечено, что после отжига гидроксилapatит становится светлее (приобретает белый цвет), визуально увеличивается в объеме, но в массе уменьшается в среднем на 0.04 г (~20 %). Для всех полученных образцов регистрировали спектры ЭПР. Условия регистрации спектров ЭПР: микроволновая мощность 5 мВт, амплитуда модуляции 0.5 Э.

Было обнаружено, что при выбранном нами способе термообработки, при регистрации спектра возникают сигналы в виде триплета (рис. 1) с $g_{\text{изо}} = 2.006 \pm 0.001$ и $A_{\text{изо}} = 15$ Э. Эти значения близки к таковым для C_2NO [3].

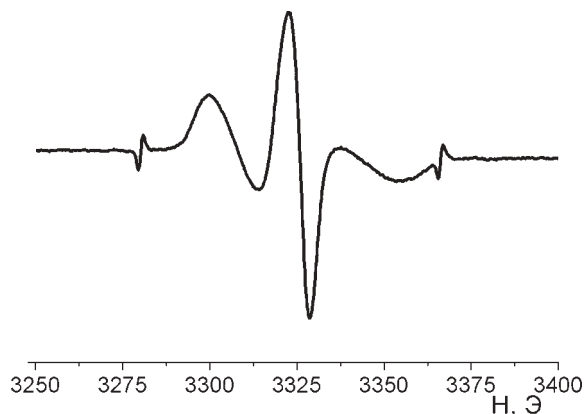


Рис. 1. Спектр ЭПР кости после термообработки, сигналы с обратной фазой — сигнал $MgO: Mn^{2+}$

Отсутствие как широких, так и узких линий при «полном тепловом ударе», связанных с Fe^{+3} , можно объяснить тем, что при этом происходит бурное выделение CO , при недостаточном проникновении атмосферного кислорода в ткань кости, т. е. создается восстановительная обстановка. При этом образуются радикалы C_2NO за счет аминокислотосодержащей части кости.

Нами изучена зависимость интенсивности спектра ЭПР нитроксидного радикала от температуры отжига (рис. 2).

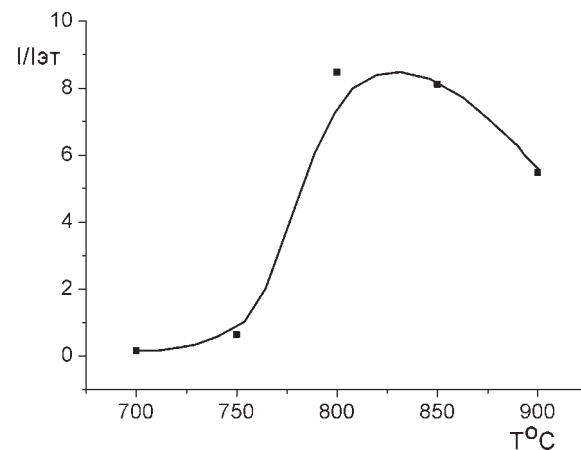


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектра ЭПР радикала C_2NO от температуры отжига

Максимальная интенсивность спектра наблюдалась при температуре отжига 800–850 °С.

Полученные результаты являются важными для решения проблем, связанных с исследованием свойств биогенного гидроксилapatита, а также с созданием синтетических аналогов наноструктурированных биогенных минералов.

Литература

1. Шнак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. К: Академперіодика, 2002. 414 с.
2. Кораго А. А. Введение в биоминералогію. СПб.: Недра, 1992. 280 с.
3. Вертд Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА В ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ УКРАИНЫ

М. С. Ковальчук, Ю. В. Крошко

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

kms1964@ukr.net, tamagoji.79@mail.ru

Участие органического вещества в процессах биоминерализации золота проявляется в мобилизации, миграции и концентрации золота и его соединений (металлоорганических, метастабильных) на разных стадиях литогенеза; катализацией и регулированием процессов и параметров минералообразования; непосредственным вхождением микроорганизмов в механизм эволюции минерала.

Исследование золотоносности осадочных комплексов Украины позволило установить широкое развитие биоминерализации золота как в древних, так и в современных континентальных (коры выветривания, зоны окисления и делювиально-пролювиальные, аллювиальные отложения, которые образовались за счет размыва первых двух) и морских (прибрежно-морские, морские) образованиях.

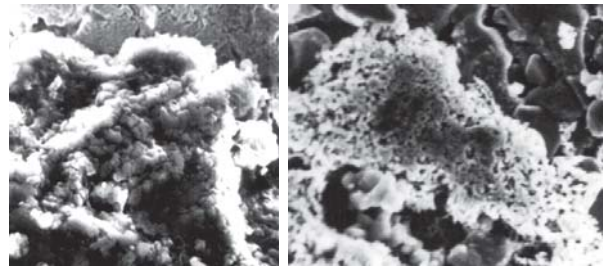
Типичным примером индуцированной биоминерализации золота является минералогическая сторона жизнедеятельности тионовых и сульфатредуцирующих бактерий, которая широко проявляется в элювиальных и морских фациальных условиях.

При окислении сульфидов с помощью тионовых бактерий, золото выделяется в самородной форме, или в виде металлоносного комплекса в гипергенном растворе. В процессе сульфатредукции бактерии обеспечивают генерацию сероводорода, который в дальнейшем трансформируется в золотосодержащие сульфидные минералы. Так или иначе, процесс, индуцированный бактериями, завершается минерализацией. Наибольшее распространение биогенное золото получило в зонах окисления золоторудных объектов в пределах Складчатых Карпат, Донбасса, Вольно-Подольской плиты.

Кроме этого, наблюдаются процессы отложения золота на фосфилированном органическом веществе в виде тонких хрупких пленок, или мелкозернистых выделений, а также на стенках раковин ракушек (как результат метаболизма).

Особого внимания (за своей масштабностью и золотоносным потенциалом) заслуживает биоминерализация золота на пластинках глинистых силикатов (главным образом на каолините). Поскольку структурная упорядоченность каолинита выше, а энтропия ниже, чем у монтмориллонита, то активность взаимодействия каолинита с биокостной системой значительно выше. Благодаря этому органические молекулы располагаются не только на поверхности пластинок каолинита, а и в межслойном пространстве [3]. Наличие органического вещества и дислокационность кристаллической решетки являются предпосылкой концентрации золота в каолините. Благодаря этому золотоносность каолинитовой зоны коры выветривания выше, чем монтмориллонитовой. Биогенное золото выявлено в корях выветривания центральной части Украинского щита и Донбасса.

Биогенное золото установлено также в нижне-меловых и раннепалеогеновых аллювиальных отложениях (Украинский щит), образованных за счет переотложения химических кор выветривания и сохранившихся до наших дней в эрозионно-тектонических палеодепрессиях. Биогенное золото образуется на поверхности россыпного золота за счет жизнедеятельности бактерий (см. рисунок).



Формы выделения биогенного золота на поверхности россыпного

В осадках морского генезиса наблюдается прямая корреляционная связь между содержанием золота и количеством органического вещества. Однако само по себе накопление органического вещества не приводит к появлению вышефонового содержания золота. Отмечается сорбция золота на отмерших органических остатках и тонком минеральном веществе, которое находится в плавучем состоянии. Работами предшественников и авторов установлено, что ряд микроорганизмов, сосредоточенных в придонном слое воды и в верхней части осадков, интенсивно аккумулируют тонкодисперсное золото как своей поверхностью так и продуктами метаболизма [1, 2]. Наиболее сильное взаимодействие проявляется в естественных ассоциатах культур — бактериальных биогеоценозах, которые развиваются во внешних, мористых областях барьерной системы река — море [2]. В одних случаях происходит восстановление золота из растворов с выделением коллоидной фазы на поверхности; в других — выделение коллоидных частичек нерастворенных соединений металла; в третьих — поглощение ионов золота клеткой [2]. В результате взаимодействия клеток ассоциативных культур с раствором золотохлоридоводородной кислоты (HAuCl_4) отмечается образование высокодисперсных частичек на поверхности клетки. Взаимодействие клеток с ионами золота сопровождается их флокированием с образованием стойких агрегатов (биокосных), размер которых достигает десятков микрон.

При фосфилизации органического вещества хлориды золота восстанавливаются до коллоидных частичек, которые в дальнейшем испытывают совокупную кристаллизацию.

Микробы и бактерии часто имеют простую морфологию — шарики, капельки, нити, палочки, ганте-

ли, веретена и т.п. [3]. Золоту, которое образовалось при участии органического вещества присущи подобные морфологические черты. Это, как правило, нитевидные, шаровидные, каплевидные, гантелеподобные, комковидные, палочко- и амебоподобные, очень высокопробные ($Au > 95.0\%$) образования, которые характеризуются определенной внутренней микроморфологией (в частности повторяют скелет организмов, по которым золото образует псевдоморфозы и др.).

Широкое проявление биоминерализации золота в осадочных толщах Украины, позволяет утверждать, что золото в ближайшее время может пополнить ряд биоминералов, которых на сегодняшний день установлено около четырех десятков. Кроме этого, целенаправленные палеогеографические, литологические и палеонтологические исследования эпиконтинен-

тальных бассейнов прошлого на территории Украины разрешат эффективно прогнозировать полезные ископаемые (в том числе и золото).

Литература

1. Ковальчук М. С. Особенности формирования золотонности осадков Черного моря // Метасоматизм, рудообразование, полезные ископаемые. Сб. научн. работ ИГОС НАН и МЧС Украины, 2003. Вып. 7. С. 317—326.
2. Перцов Н. В., Ульберг З. Р., Коган Б. С. и др. Механизм биогенного концентрирования металлов в шельфовых зонах дефицита наносов // Геохимия, 1990. № 1. С. 112—116.
3. Розанов А. Ю. Ископаемые бактерии и новый взгляд на процессы осадкообразования // Соросовский общенаучный журнал, 1999. № 10. С. 63—67.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗОМОРФИЗМА: СТАНОВЛЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Е. В. Колониченко

Государственный геологический музей РАН, Москва

sc-secr@sgm.ru

Светлой памяти В. М. Винокурова

«...дисимметрия творит симметрию...» — одно из самых тонких наблюдений за Природой П. Кюри поражает своей простотой и точностью. Чтобы понять, что производит симметрию и почему именно дисимметрия ее творит, рассмотрим понятийность словосочетания на примере статистического анализа изоморфизма минералов. На рисунке показаны кривые статистического подсчета фактов изоморфизма. 92 элемента сочетаются примерно в 750-ти качественных актах изоморфных замещений в природе.

— Кривая «симметрия» начинает расти от «Компл» (изоморфизм комплексных ионов). Эта область, на наш взгляд, характеризует начальную стадию зарождения кристалла. Здесь и кватароны, которые наиболее подвержены комплексованию и атомы. Нахождение последних в этой области не случайно. Тезис «кристалл строится не из атомов, не из элементарных ячеек, а из...» продолжает уточняться.

— Следующая ступень роста симметрии «ГС» (гетеровалентный совершенный изоморфизм) характер-

на тем, что начинает расти асимметрия (случай, когда изоморфизм направлен только в одну сторону, например V^{+3} замещается Ti^{+4}).

— Σ (изоморф.) следующая ступень роста кривой «симметрия» уникальна тем, что — представляет собой простое теоретическое открытие, которое, возможно, уже имеет адекватное — открытие физического явления. Вся совокупность изоморфизма активно включена в «производство симметрии». На этой стадии дисимметрия имеет максимальное значение, а отсутствие симметрии (область хаоса) минимальное.

— «ГН» — гетеровалентный несовершенный изоморфизм.

— «ИН» — изовалентный несовершенный изоморфизм.

— «ИС» — изовалентный совершенный изоморфизм.

— «Симметрия» — это обоюдный изоморфизм когда А замещает Б и наоборот.

— «Отсутствие» изоморфизма, или область хаоса. Более правильно — область непознанного.



В заключение следует сказать о сложности явления изоморфизм. Почти двухвековая эпопея изучения этого явления обросла многими подробностями, позволяющие производить статистический анализ. На основе этого анализа нарождается статистическая теория изоморфизма (СТИ). Однако само явление, а может даже совокупность явлений, которые принято называть объединяющим термином — изоморфизм таит в себе еще много интересного, включающего и открытие новых физических явлений.

Следующая перспектива развития СТИ связана с более строгим понятием минерального вида. Теория может помочь в определении статистических параметров изоморфных замещений в пределах минерального вида.

Автор выражает искреннюю признательность Президенту РМО академику Дмитрию Васильевичу Рундквисту за всеобъемлющую поддержку, понимание и развитие СТИ, как одному из традиционных направлений для ГГМ РАН, связанным с изучением строения кристаллического вещества минералов.

Литература

1. Kolonichenko E. V. // Crystallography Reports, 2010, Vol. 55, No. 1. P. 1–5.
2. Статистическая теория изоморфизма минералов как инструмент исследования // Современная минералогия: от теории к практике и Федоровская сессия: Материалы XI Съезда РМО. СПб: СПГГИ, 2010. С. 64–65.

СОВРЕМЕННЫЕ ВЫЗОВЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОМИНЕРАЛОГИИ — НОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОГИИ

Р. И. Конеев

Национальный университет Узбекистана, Ташкент

rkoneev@yahoo.com

Интенсивные исследования, проводившиеся в последнее десятилетие в области нанотехнологий [1], стимулировало развитие нового направления минералогии — наноминералогии [2–4]. Получают «технологическое» обоснование фундаментальные положения минералогии, например, теория микроблочного роста кристаллов [5] или образования новых фаз из двумерных зародышей и послойного формирования минералов [6]. Открытие фуллеренов, нанотрубок, графена и др., позволяет по новому интерпретировать роль углерода в процессах рудообразования. Принадлежность многих крупных, гигантских месторождений золота к так называемой «черносланцевой» формации можно объяснить необычными, нестандартными свойствами форм углерода, например, высокой способностью к сорбции золота и других элементов из слабоминерализованных растворов, наподобие активированного (измельченного) угля в противогазах. Этим же можно объяснить частую приуроченность месторождений полезных ископаемых к зонам разломов, надвигов, брекчий. Образующееся «пылевидное» вещество также могло инициировать формирование рудных концентраций даже при неоптимальных термодинамических параметрах [7].

Как замечено в работе [1, с. 36]: «исследование наноструктур могут привести к расширению наших представлений о фундаментальных процессах геологии и планетообразования. Изучение наноструктур может дать новую информацию о межзвездном веществе, механизмах минералообразования, выветривания горных пород и т. д.». Наноминералы рассматриваются как продукт естественных (природных) нанотехнологий, происходящих в масштабах наноскалы (10^{-6} – 10^{-9} м) без вмешательства человека [3].

Можно выделить, по крайней мере три направления, в которых естественные нанотехнологии могут иметь определяющее значение:

1. Геологические системы, особенно рудообразующие элементы с кларками или содержаниями 10^{-6} – 10^{-9} т (Au, ЭПГ, Те, Se, Bi и др.). Это подтверждают зондовые исследования, которые показывают, что подобные элементы в рудах образуют микро-наноансамбли и наноструктуры в матрице основных минералов (арсенопирит, пирит, кварц и др.). В принципе, все минералы проходили этап наносостояния при кристаллизации или разрушении и их можно рассматривать в качестве природного композитного наноматериала. Наноминералы формируются в процессе естественных нанотехнологий «снизу-вверх» — от атома к нанокристаллу или по технологии «гель-золь». В технологиях «сверху-вниз» — выветривании, диспергировании в зонах разломов и т. д. образуются наночастицы. Но также могут формироваться новые нанофазы, в результате механических химических реакций [8].

2. Техногенные системы. Прежде всего, переработка, обогащение руд. Это типичный процесс нанотехнологии «сверху-вниз». Очевидно, что недоучет явлений, связанных с этими процессами, снижает полноту извлечения полезных компонентов. Недоизвлеченные компоненты, вместе с хвостами, шлаками и другими отходами сбрасываются в хранилища, формируемые вокруг ГОК-ов, металлургических и других производств. К подобным хранилищам необходимо относиться не как к складу потенциальной руды, а как к нетрадиционному типу техногенных месторождений, физико-химические процессы формирования в которых определяются процессами ес-

тественных нанотехнологий, взаимодействием раздробленных, истертых частиц микро- нанометрового размера и образованием необычных по составу и форме соединений. Только наноминералогические исследования позволят ответить на вопрос — можно ли вообще извлекать оставшиеся в отходах ценные компоненты или же необходимо разрабатывать новые технологические регламенты.

3. Экологические системы. Изучение экологических систем, в основном базируется на геохимических исследованиях с ориентировкой на ПДК (предельно допустимые концентрации) элементов-токсикантов, без учета их форм нахождения в окружающей среде. Многие элементы (As, Hg, Se, Zn и др.) могут переходить в связанную безвредную форму, иначе большинство месторождений мы должны были бы рассматривать как зону экологических катастроф. С другой стороны минералы абсолютно безвредные в массивной форме (кварц, полевые шпаты и т. д.) при переходе в наносостояние превращаются в чрезвычайно агрессивный для человека и окружающей среды материал. Пока можно констатировать, что в экологических системах появляются наноминеральные формы, характер воздействия которых на человека и окружающую среду не ясен.

Перед наноминералогией встают очень сложные вопросы:

— применимы ли законы нанотехнологий искусственных материалов к процессам естественных нанотехнологий?

— ограничиваются размеры наноминералов интервалом 1—100 нм или их размер может быть больше?

— можно ли считать кристаллами наноминералы типа фуллеренов с осью симметрии 5-го порядка, или пленки типа графена?

— как размерные эффекты влияют на стехиометрию, физические и другие свойства наноминералов?

— следует ли различать законы и правила минералообразования в макросистемах от процессов с участием наночастиц и наноминералов?

Возможности образования наноминералов и наночастиц в природе разнообразны: тектогенные, взрывогенные и другие процессы; кристаллизация из

гетерогенных, коллоидных систем; распад и выделение примеси из твердых растворов, диффузия и локализация элементов в дефектах структуры, распад нестабильных изотопов и неустойчивых соединений, выветривание и т. д. Актуальной становится проблема разработки новой терминологии и методов исследований.

Решение перечисленных и других проблем открывает новые перспективы разработки теоретических и практических вопросов рудообразования. Анализ наносамблей создает новые основы для поиска, типизации, оценки перспектив и технологических свойств месторождений благородных и редких металлов [9].

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко и др. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н. П. Юшкина и др. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
3. *Конев Р. И.* Наноминералогия золота. СПб: Дельта, 2006. 218 с.
4. Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. 548 с.
5. *Юшкин Н. П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. 52 с.
6. *Поспелов Г. Л.* Парадоксы, геолого-геофизическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 353 с.
7. *Петровская Н. В.* Роль реликтового пылевидного вещества в гидротермальном рудообразовании // Рудообразующие процессы и системы. М., 1989. С.124—134.
8. *Молчанов В. И., Селезнева О. Г. и др.* Активация минералов при измельчении. М: Недра, 1988. 208 с.
9. *Koneev R. I., Khalmatov R. A. and Mun Yu. S.* Nanomineralogy and nanogeochemistry of ores from gold deposits of Uzbekistan // *Geology of ore deposits*, 2010. V. 52, № 8. P. 755—766.

НЕОБЫЧНЫЕ ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ КАЛЬЦИФИРОВ И СКАРНОИДОВ ТАШЕЛГИНСКОЙ ЗОНЫ В ГОРНОЙ ШОРИИ И ИХ ГЕНЕЗИС

С. И. Коноваленко¹, С. А. Ананьев²

¹Томский государственный университет, Томск; *konov@ggf.tsu.ru*

²Сибирский федеральный университет, Красноярск

Кальцифиры и скарноиды Ташелгинской рудной зоны привлекают внимание исследователей начиная с 30-х годов прошлого века, когда профессор К. В. Радугин обнаружил в кальцитовых мраморах устья р. Ташелги крупные чернобурые кристаллы неизвестного минерала. В процессе первых исследований он был ошибочно диагностирован как хегбомит [3]. Образцы под этим названием разошлись по стране и только спустя двадцать с лишним лет уже после открытия на Мадагаскаре нового минерала — хибонита известный ленинградский минералог Е. И. Нефедов установил, что ташелгинский «хегбомит» на самом деле является близким родственником Мадагаскарского хибонита, т. е. природным аналогом β-глинозема $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [4]. Последующие исследования показали, что он представляет собой особую железосодержащую разновидность минерала, чью окраску определяют именно ионы железа [1]. Согласно оптическим спектрам поглощения в Fe-хибоните одновременно присутствуют как двух — так и трехвалентные ионы железа. Первые заселяют в основном тетраэдрические позиции в структуре, вторые резко доминирующие по количеству — октаэдрические. Генезис горношорского хибонита до сих пор остается предметом обсуждения, слишком необычным оказывается минеральный парагенезис содержащих его пород (см. таблицу). Видообразующими компонентами в порядке уменьшения значимости и частоты встречаемости в установленных здесь минералах фигурируют CaO , Al_2O_3 , FeO , TiO_2 , SiO_2 , MgO , V_2O_5 и Cr_2O_3 . Из них только кальций неоспоримо автохтонен, поскольку он определяет состав мраморов. Все остальные требуют привноса, а между тем в большинстве это исключительно малоподвижные элементы. Последнее обстоятельство делает невероятной точку зрения о принадлежности минеральных ассоциаций к типичным известковым скарнам, чему конечно противоречит и геологическая позиция проявления, особенно в его восточной зоне, где отсутствует непосредственный контакт мраморов с мигматитами конжинского комплекса. Здесь в тонкозернистом сером и серо-голубом мраморе распространена рассеянная вкрапленность хибонита, везувиана и подчиненного им гроссуляра превращая мрамор в типичный кальцифир с пунктирной полосовой минерализацией, подчеркивающей первичную стратифицированность карбонатных осадков, когда-то загрязненных силикатным материалом и оксидами устойчивых к выветриванию элементов (Al, Fe^{3+} , Ti).

К краю восточной зоны, где она срезается тектоническим нарушением, в кальцифирах появляются желваковые стяжения и линзочки (до 5–10 см) силикатных минералов (везувиан плюс гроссуляр) и доминирующего хибонита, а далее прослеживается уже сплошная полоса участков резкообогатенных хибонитом (более 50 % объема) с переменным количеством везувиана, гроссуляра, герценита, магнетита, корунда, перовскита и нового минерала — ташелгита $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$ (Утвержден IMA 5 июля 2010 г.). Характер распространения минералов в кальцифирах и особенно их концентрация в виде крупных согласных линз и полос в мраморе на значительном удалении от контакта с зоной мигматизации (десятки метров) указывают на единственный возможный путь появления подобных скоплений, а именно в ходе перекристаллизации латеритоподобных осадков, загрязнявших когда-то известняки карбонатного чехла внутри океанского поднятия, сложенного метабазами MORB-типа (конжинский амфиболитовый комплекс). Что же касается времени метаморфизма, то согласно последним данным оно отвечает позднему рифею $T = 694 \pm 43$ млн лет [2]. Уровень преобразования пород соответствовал

Минералы скарноидов и кальцифиров Ташелгинской зоны

Зоны		Минерал	Состав минерала
Устье р. Ташелга	Восточная	Хибонит	$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{Mg})_{12}\text{O}_{19}$
		Везувиан	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$
		Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
		Герценит	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$
		Магнетит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$
		Перовскит	CaTiO_3
		Корунд	Al_2O_3
		Ташелгит	$\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$
		Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl})$
	Западная	Диопсид	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
		Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
		Мейонит	$\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3\text{CO}_3$
		Сфен	$\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$
		Рутил	TiO_2
Ручей Мраморный среднее течение р. Ташелга	Фуксит	$\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	
	Корунд	Al_2O_3	
	Гольдманит	$\text{Ca}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$	
	Мухинит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{V}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	

в это время переходной фации от зеленых сланцев к эпидот-амфиболитовой в области низких и умеренных давлений ($T = 490\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}4$ кбар). Позднее имела место повторная тектоническая проработка толщ с региональным прогревом и метаморфизмом, особенно в период формирования Кузнецкого Алатаусской сдвиговой зоны, когда метаморфизм достиг амфиболитовой ступени с проявлением мигматизации и анатексиса. В это время (320—360 млн лет) формировалась ташелгинская полиметаморфическая серия и преобразовывались контактирующие с ней породы. Для них это был уже повторный метаморфизм, приведший к появлению контактовых скарноидов и перекристаллизации возникших метаморфических минеральных парагенезисов, в том числе и хибонитовых. Возможно, именно с этим этапом связано появление в составе хибонитовой ассоциации ташелгита.

Характер примесей продуктов выветривания и их объем в карбонатных осадках подвергнутых впоследствии метаморфизму менялся в различных участках будущей Ташелгинской зоны, в соответствии с этим

менялись и минеральные ассоциации кальцифиров, которые за счет них возникали. В частности, в средней части течения р. Ташелги по руч. Мраморному установлены кальцефиры с фукситом, сульфидами и розовым корундом, а еще севернее мраморы с рассеянной вкрапленностью вандиевого граната — гольдманита и ванадиевого эпидота — мухинита.

Литература

1. Коноваленко С. И., Ананьев С. А., Бахтин А. И. Новые данные о железистом хибоните из известковых кальцифиров Горной Шории // Геммология. Томск: Томский ЦНТИ, 2008. С. 40—48.
2. Корреляция магматических и метаморфических комплексов западной части Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск: СО РАН, филиал «ГЕО», 2000. С. 101—102.
3. Кузьмин А. М. Генезис хегбомита из Горной Шории // Известия Томского политехнического института, 1961. Т. 120. С. 42—49.
4. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1967. Т. II. Вып. 3. С. 195—198.

СТРУКТУРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

О. Б. Котова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kotova@geo.komisc.ru

Основным средством повышения комплексности переработки руд и степени извлечения из них ценных компонентов является выбор наиболее эффективного способа рудоподготовки. При этом важно увеличить открытую поверхность рудных минералов путем максимально возможного их раскрытия. Интересно отметить, что с точки зрения раскрытия разные способы воздействия приводят к различным результатам, связанным с изменениями в структуре руд и отдельных минералов. Ряд структурно-химических изменений рассматриваются как возможности совершенствования методов переработки минерального сырья.

Достаточно активно развиваются основы структурного модифицирования вещества, в том числе на наноуровне. В рамках международного проекта с Институтом нанохимии и катализа Венгерской академии наук получены структуры нанодисперсных образований минералов титана на примере 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.) [1].

Контакт зерен в сростках приводит к перераспределению электронов и их переносу через границу с возникновением разности электрических потенциалов, электрических полей и образованием валентных связей. Взаимодействия на межфазных границах оп-

ределяются электропроводностью минералов, их диэлектрической проницаемостью и средством к электрону, работой выхода электронов, типом проводимости, концентрацией носителей зарядов, шириной запрещенной зоны. При переходе к наноразмерным частицам необходимо учитывать и другие физические и химические особенности границ, включая проявление квантовых эффектов. В случае образования на поверхностях минералов неавтономных фаз — новообразований нанометрового размера, являющихся результатом кластерного упорядочения поверхностных слоев минералов, они могут рассматриваться как концентраторы некогерентных элементов, например, благородных металлов в сульфидных рудах. На примере титановых минералов удалось показать, что вследствие малого размера таких фаз (2—3 нм) важную роль при их образовании играют квантовые эффекты. Волновые функции, описывающие электронные состояния в рассматриваемых фазах, имеют ограничение по одному, двум или трем пространственным направлениям, в зависимости от их геометрической формы. В частности, если волновая функция имеет ограничение по всем трем направлениям, то такую фазу можно рассматривать как квантовую точку. В случае полупроводниковой природы фаз электроны зоны проводимости рассредоточиваются в пределах фазы, поскольку их волновые функции ограничены потенциальным полем. Такое поведение электронов тоже обусловлено квантовым размерным

эффектом, т. е. изменением распределения плотности электронных состояний. На границе валентной зоны и зоны проводимости распределение электронной плотности имеет дискретный характер.

Для труднообогатимых руд при сложной форме межзерновых границ и высокой энергии связи атомов на границах механические способы разрушения не обеспечивают эффективного вскрытия минералов. В таких случаях улучшить раскрытие можно обрабатывая руды в различных физических полях — температурном, электромагнитном, радиационном.

Особо следует рассматривать случай границ между минеральными зёрнами и жидкой и газовой фазами. Обычно на таких границах не только происходит адсорбция на поверхность минеральных индивидов молекул их жидкости или газа, но и нарушается вследствие сорбции адсорбционно-десорбционное равновесие с возникновением некомпенсированного заряда Q_S . В результате таких процессов на поверхностях минеральных частиц можно получить следующие ситуации: $Q_S > 0$, $Q_S < 0$, $Q_S = 0$. Молекулы-акцепторы (кислород, диоксид углерода) взаимодействуют с электронными центрами в минералах, способствуя образованию различных адсорбционных форм. Согласно термодесорбционным спектрам, полученным при нагревании рутила, касситерита и бадделеита, адсорбированные молекулы O_2 и CO_2 имеют $E_a = 150$ кДж/моль. При нагревании кварца и цинкита до 637 К на поверхности их зёрен при десорбции акцепторных газов возникает отрицательный заряд $Q_S < 0$. Если в системе есть условия для возникновения заряда Q_S , а размер минеральных частиц не достигает 0.3 мкм, то этот заряд следует учитывать при определении общего заряда частицы как поверхностную

составляющую. Необходимость учета поверхностной составляющей существует и для других физических параметров частиц. Экспериментально показано и подтверждено расчетами, что учет поверхностных параметров необходим при условии $\frac{V}{S} \leq L$, где S — площадь поверхности; V — объем кристаллов; L — длина экранирования (обычно $L \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ см) [2].

Любые процессы обогащения и извлечения полезных компонентов основаны на использовании различий в свойствах извлекаемых частиц и сопутствующих минералов. Практика показывает, что эти различия часто оказываются незначительными. Структурное модифицирование частиц, как полезных компонентов, так и сопутствующих минералов — эффективный способ не только расширить возможность существующих методов, но и создать новые технологии, включая плазменные [3].

Работа выполнена при поддержке проекта 09-Т-5-1003 программы ОНЗ-5.

Литература

1. Kotova O. B., Ponaryadov A. V. Nanotechnological mineralogy // Journal of Mining Science, 2009. V. 45. № 1. P. 93–98.
2. Kotova O. B. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
3. Кондратьев С. А., Котова О. Б., Ростовцев В. И. Межзерновые границы в процессах подготовки и обогащения труднообогатимого минерального и техногенного сырья: квантово-механические представления // Известия Коми научного центра Уральского отделения РАН, 2010. № 4. С. 47–52.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ЭВОЛЮЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО МИРА

С. В. Кривовичев

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

skrivovi@mail.ru

Проблема эволюции минерального мира, впервые поставленная, сформулированная и проанализированная в трудах Н. П. Юшкина, Д. В. Рундквиста, А. Г. Жабина и других российских ученых [1–4], в последнее время привлекла внимание международных минералогических кругов благодаря работам Р. Хейзена и соавторов [5, 6]. К сожалению, американские коллеги предпочли умалчивать о большом концептуальном и фактическом заделе в этой области, сделанном российскими минералогами, что уже неоднократно отмечалось [7, 8]. Следует отметить, что постановка не только проблемы эволюции минерального мира, но и проблемы эволюции геологических процессов вообще является отличительной особенностью отечественной геологической и минералогической школы. По словам Н. П. Лаверова, это особенно отчетливо проявилось в 1984 году, когда в Москве

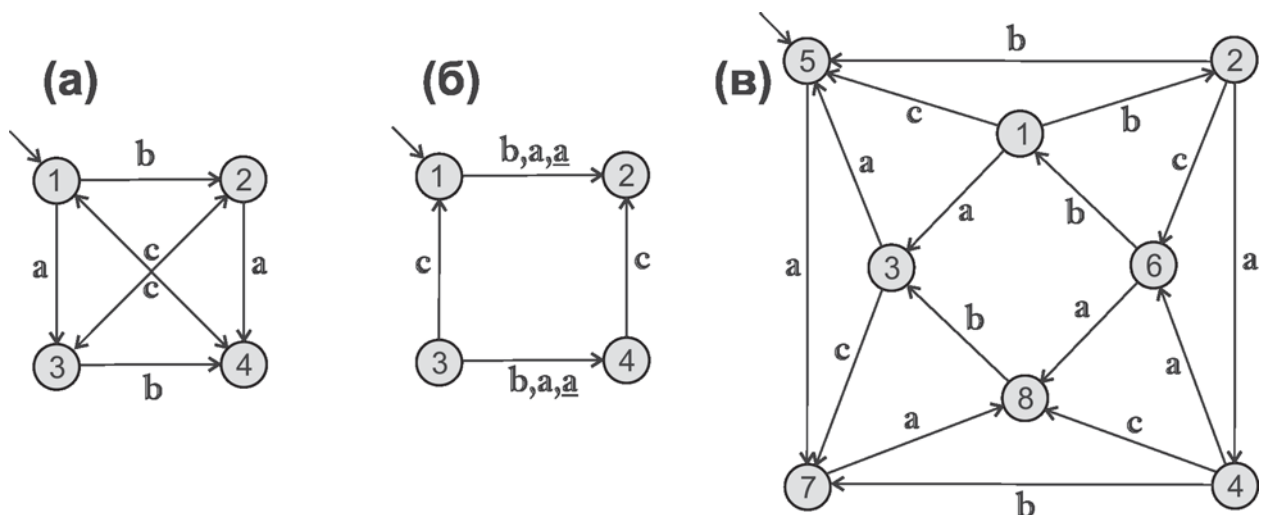
проходила 27-я сессия Международного геологического конгресса: «...многочисленные иностранные ее участники отмечали разработку в России проблемы эволюции геологических процессов как новый крупный вклад в развитие мировой геологии. После 1984 г. статьи по этой тематике начали появляться и в зарубежных геологических журналах» [9]. Таким образом, эволюционную минералогию можно считать частью общего, традиционного для российской геолого-минералогической науки, учения о геологической эволюции. Н. П. Юшкин [10] выделяет в эволюции минерального мира «...три магистральные линии — онтогенез, сингенез и филогенез минералов». В настоящей работе будет рассмотрен кристаллохимический аспект филогенеза как «учения об эволюции минеральных видов и видообразования в геологической истории» [10].

Минерал представляет собой единство состава и структуры, в связи с чем кристаллохимический аспект является одним из фундаментальных факторов, влияющих на многообразие минерального мира. На атомно-молекулярном уровне минерал представляет собой стабильную конфигурацию с периодической структурой. Вследствии периодичности структуры, последовательность ее роста должна быть по существу циклическим процессом, т. е. включать в себя выполнение практически бесконечного числа одной и той же программы, состоящей из конечного числа операций присоединения строительных частиц — атомов, молекул, кластеров, наноблоков или кватаронов. Таким образом, расшифровка алгоритма роста структуры минерала заключается в выделении конструкционных этапов присоединения тех или иных строительных блоков. В ряде работ нами развивается метод моделирования процессов роста кристаллических структур при помощи конечных автоматов [11—13]. Выделение базовых автоматов, управляющих ростом кристаллических структур минералов и соответствующих некоторым базовым атомным конфигурациям, представляет собой важную проблему, решение которой, несомненно, будет иметь значение и для проблемы филогении минералов и для «минералогической эйдологии» [10]. Кроме того, большой интерес представляет собой эволюция минералообразующих автоматов в течении как микро-, так и макроэволюции минералообразования.

В классической теории вычислений [14] детерминированный конечный автомат (ДКА) определяется как набор $\{Q, \Sigma, \delta, q_0\}$ из следующих основных элементов: (1) множество $Q = \{q_0, q_1, q_2, \dots, q_n\}$ из конечного числа n состояний автомата; (2) конечного алфавита $\Sigma = \{a, b, c, \dots\}$ входных символов; (3) отображения множества Q на себя через алфавит $\Sigma: Q \times \Sigma \rightarrow Q$ (правила перехода между состояниями автомата при вводе символов из алфавита Σ); (4) начального состояния автомата q_0 . Для описания роста кристаллических структур [12], мы используем конструкцию ДКА, называемую СДКА (структурный ДКА). В СДКА роль состояний автомата играет конечный набор конфигу-

раций узлов некоторого графа, описывающего структуру минерала, роль конечного алфавита Σ — набор векторов, размножающих граф (описывающих рост графа в пространстве), правила перехода — правила разрастания графа (перехода между разными конфигурациями вершин). В случае, если конечный алфавит Σ состоит из трех взаимно перпендикулярных векторов в трехмерном пространстве, то такой автомат мы называем ортогональным.

В качестве примера рассмотрим последовательность кристаллизации твердых фаз из расплава анортитового состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Экспериментальные исследования [15] показали, что в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ перед кристаллизацией анортита образуются метастабильные фазы состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, известные как минеральные виды святославита [16] и дмиштейнбергит [17]. Они существуют в системе вплоть до появления анортита, после чего растворяются или трансформируются в последний. Структуры всех трех модификаций $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ известны — они представляют собой комплексы из связанных вершинами тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . В святославите и анортите эти комплексы представляют собой каркасы, в дмиштейнбергите — слои. Представление комплексов в виде графов позволяет описать все три структуры как ортогональные сетки, генерируемые ортогональными СДКА (см. рисунок). Автоматы, генерирующие святославитовую и дмиштейнбергитовую структуры (рисунок, а и б, соответственно), заведомо проще автомата, генерирующего анортит (рисунок, в). Мерой сложности автомата является число его состояний (или, более строго, сложность топологии диаграммы состояний автомата), которое можно также представить в виде меры сложности по А. Н. Колмогорову — как число шагов, необходимых для реализации алгоритма. Такое иерархическое отношение сложности автоматов, генерирующих полиморфы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ находится в соответствии с последовательностью их кристаллизации — сначала кристаллизуются более простые полиморфы, после чего с течением времени система стремится к усложнению — одним из важных векторов эволюции является усложнение природных процессов [2].



Диаграммы состояний структурных ортогональных автоматов, генерирующих тетраэдрические комплексы в структурах святославита (а), дмиштейнбергита (б) и анортита (в)

Приведенный пример показывает, что использование теории автоматов в структурной минералогии и кристаллографии позволяет не только смоделировать рост той или иной структуры, но и дать количественную меру сложности процесса, указать и точно описать направление филогенетической эволюции структуро- и минералообразования. Подчеркнем, что именно структурное усложнение минерального мира является движущим фактором его «моноклинизации» с течением геологического времени [1].

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Юшкин Н. П. Эволюционные представления в современной минералогии // Записки ВМО, 1982. Т. 116. С. 432—442.
2. Рундквист Д. В. Использование закономерностей развития минеральных образований во времени при прогнозно-металлогенетических исследованиях // Записки ВМО, 1982. Т. 116. С. 407—421.
3. Жабин А. Г. Существует ли эволюция видообразования минералов на Земле // Доклады АН СССР, 1979. Т. 247. С. 199—202.
4. Yushkin N. P. Evolutional regularities of the mineral world // XV Gen. Meet. IMA. Beijing, 1990. Vol. 1. P. 127—129.
5. Hazen R. M., Papineau D., Bleeker W. et al. Mineral evolution // Amer. Mineral., 2008. P. 1693—1720.
6. Hazen R. M., ed. Mineral Evolution // Elements. 2010. Vol. 6. No. 1.
7. Кривовичев С. В. Проблема эволюции минералов в трудах российских и зарубежных ученых // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Тезисы совещания. Сыктывкар, 2009.
8. Krivovichev S. V. The concept of mineral evolution in Russian mineralogical literature (1979—2008) // Acta Mineral. Petrogr. 2010. Vol. 6. 20th Gen. Meet. IMA. P. 763.
9. Лавров Н. П. Предисловие // Эволюция геологических процессов в истории Земли. М.: Наука, 1993. С. 3—5.
10. Юшкин Н. П. Эволюция минерального мира, зарождение биосферы и биоминеральная коэволюция // Минералы, минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар, 2008. С. 455—459.
11. Krivovichev S. V. Crystal structures and cellular automata // Acta Crystallogr., 2004. Vol. A60. P. 257—262.
12. Shevchenko V. Ya, Krivovichev S. V. and MacKay A. L. Cellular automata and local order in the structural chemistry of the lovozerite group minerals // Glass Physics and Chemistry, 2010. Vol. 36. P. 1—9.
13. Krivovichev S. V. Actinyl compounds with hexavalent elements (S, Cr, Se, Mo) — structural diversity, nanoscale chemistry, and cellular automata modeling // European Journal of Inorganic Chemistry, 2010. Vol. 2010. P. 2594—2603.
14. Hopcroft J. E., Motwani R., Ullman J. D. Introduction to Automata Theory, Languages and Computation. Addison-Wesley, Boston, 2001.
15. Abe T., Tsukamoto K., Sunagawa I. Nucleation, growth and stability of CaAl₂Si₂O₈ polymorphs // Phys. Chem. Miner., 1991. Vol. 17. P. 473—478.
16. Чесноков Б. В., Лотова Э. В., Павлюченко В. С. и др. Святославит CaAl₂Si₂O₈ (ромбический) — новый минерал // Записки ВМО, 1989. Т. 123. Вып. 2. С. 111—114.
17. Чесноков Б. В., Лотова Э. В., Павлюченко В. С. и др. Дмиштейнбергит CaAl₂Si₂O₈ (гексагональный) — новый минерал // Записки ВМО, 1990. Т. 124. Вып. 5. С. 43—46.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ NaCl ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

А. А. Кряжев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
reflect@rambler.ru

Пригодность современных кристаллических материалов для различных производственных нужд может в значительной степени зависеть от качества их приповерхностной области и структуры, поэтому изучение поверхностных изменений при различной технологической обработке играет важную роль в создании кристаллических материалов с заданными свойствами. Такие исследования стали возможны благодаря развитию высокоразрешающих рентгеновских методов, позволяющих надежно регистрировать и контролировать свойства кристаллов.

Природные кристаллы NaCl скалывались вдоль

грани (100). Затем в угловом интервале от –250 до 250 угл. сек. с шагом в 1 угл. сек. снимались кривые дифракционного отражения (200) от получившейся в результате скола поверхности. После этого, в течение ~ 40 секунд, сколотая поверхность кристаллов подвергалась растворению в большом объеме дистиллированной воды, так что растворитель можно считать «чистым» во время растворения определённого образца. Оставшийся на поверхности кристаллов NaCl раствор убирался сразу после растворения.

На рис. 1 представлены типичные кривые дифракционного отражения от сколотой и растворенной по-

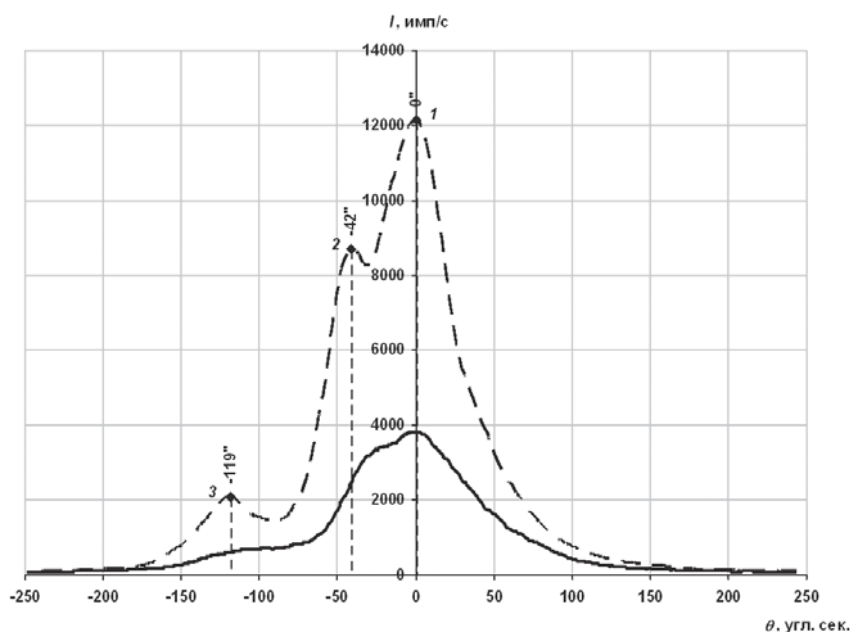


Рис. 1. Дифракционная картина на КДО от сколотой поверхности примерно в 3 раза ниже, чем от растворённой. Малая интенсивность главного пика объясняется деформацией решетки и наличием большого количества дефектов на сколотой поверхности исследуемых кристаллов. Диффузное рассеяние на дефектах затрудняет разрешение дополнительных пиков на КДО и уменьшает интенсивность отраженного излучения за счёт увеличения поглощения. Так же на малую интенсивность главного пика оказывает влияние деформация кристаллической решетки [1].

Появление дополнительных пиков на КДО свидетельствует о том, что кристаллы NaCl обладают блочной структурой. Увеличение интенсивности КДО и появление хорошо разрешимых ДП после растворения сколотой поверхности кристаллов NaCl говорит о том, что в первую очередь растворяются деформированные и деформированные области.

Размещение дополнительных пиков относительно главного позволяет судить об углах разориентации блоков. Для данного исследуемого кристалла NaCl характерно наличие трёх блоков, динамически рассеивающих под разными углами. Углы разориентации составляют 42 и 119 угл. сек. относительно главного блока, положение которого принимается за нулевое, т.к. дифракционное отражение (200) от него было максимальным при настройке схемы.

Таким образом, для выявления блочной структуры различных кристаллов достаточно снять кривую дифракционного отражения исследуемого образца с использованием двухосевой схемы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Также необходимо помнить, что дополнительные пики на КДО могут вызывать слои с отличными параметрами решетки, чем у подложки. На практике обычно известно, каким образом получен образец, исходя из чего, делается вывод о его структуре.

Одной из причин, изменяющей форму интегральной кривой полного внешнего отражения $R = f(q)$, является микрогеометрия поверхности образца. Увеличение шероховатости поверхности, т. е. ухудшение её качества, приводит к более пологому спаду интегральной кривой в области критического угла. В данной работе исследуется изменение среднеквадратичной высоты шероховатости поверхности природных кристаллов NaCl после скола вдоль грани и последующего растворения в дистиллированной воде.

Природные кристаллы NaCl скалывались вдоль грани (100). Затем в угловом интервале от 0 до ~ 20 угл. мин. с шагом в 3 угл. сек. снимались интегральные кривые от получившейся в результате скола поверхности. После этого, в течение 10, 20 и 30 сек., сколотая поверхность кристаллов подвергалась растворению.

На рис. 2 представлены типичные интегральные кривые от сколотой и растворенной поверхности исследуемых кристаллов NaCl. Коэффициент отражения R на экспериментальных интегральных кривых нормирован относительно начальной интенсивности I_0 .

Как видно из рис. 2, растворение сколотой поверхности увеличивает крутизну спада и относительную интенсивность экспериментальной интегральной кривой. Это свидетельствует об уменьшении шероховатости поверхности при растворении данного образца.

Для определения среднеквадратичной высоты шероховатости поверхности необходимо добиться совпадения теоретической и экспериментальной кривых. Коэффициент отражения R теоретической интегральной кривой определяется следующей формулой [2]:

$$R(\theta) = \left| \frac{s_0 - s_1 \cdot Q}{s_0 + s_1 \cdot Q} \right|^2 \cdot f_1^2,$$

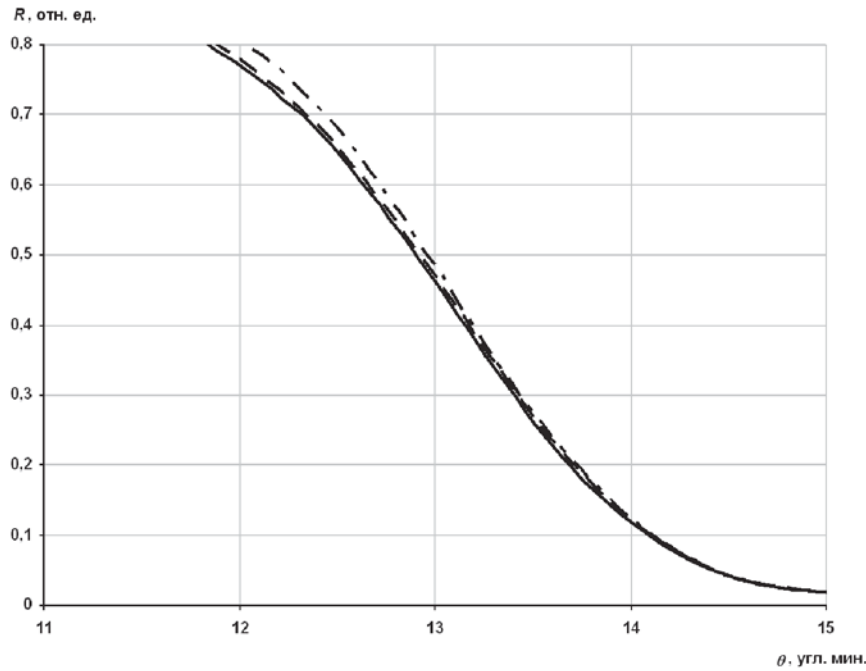


Рис. 2. Экспериментальные интегральные кривые для сколотой и растворённой, в течение различного времени, поверхности природного кристалла NaCl.
 — 10 п̄аёо́й ä ðàñðàáí ðááí è ÿ, — — — — 10 п̄аёо́й ä ðàñðàáí ðááí è ÿ, — · — · — 20 п̄аёо́й ä ðàñðàáí ðááí è ÿ

где $Q = \frac{1-a}{1+a}$, $a = \left(\frac{s_1 - s_2}{s_1 + s_2} \right) \cdot f_2 \cdot \exp(i \cdot \varphi)$, χ_1 – поляризуемость плёнки, χ_2 – поляризуемость подложки, $f_1 = \exp(-0.5 \cdot (q_1 \cdot \sigma_1)^2)$, $f_2 = \exp(-0.5 \cdot (q_2 \cdot \sigma_2)^2)$ – факторы ослабления, $q_1 = 2 \cdot k \cdot s_0$, $q_2 = 2 \cdot k \cdot \text{Re}(s_1)$, $\varphi = 2 \cdot k \cdot s_1 \cdot d$, d – толщина плёнки, $k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$, λ – длина волны рентгеновского излучения, σ_1 – среднеквадратичная высота шероховатости плёнки, σ_2 – среднеквадратичная высота шероховатости подложки. Величина Q зависит от толщины плёнки d и описывает интерференцию волн. В случае отсутствия на поверхности образца плёнки $\chi_1 = \chi_2$ или $d = 0$, Q будет равно 1.

За первые 10 сек. растворения шероховатость поверхности изменилась незначительно. После следующих 10 сек. растворения (общее время растворения 20 сек.) спад интегральной кривой стал более крутым, что свидетельствует об уменьшении шероховатости поверхности. Дальнейшее растворение не вызвало существенного изменения крутизны спада интегральной кривой. Всё это говорит о том, что за время ~ 20 сек. растворяются неровности и дефекты сколотой поверхности, а затем основная часть кристалла.

Рассчитаем среднеквадратичную высоту шероховатости для сколотой и растворённой, в течение различного времени, поверхности природного кристалла NaCl. Воспользуемся выражением 1. В данном случае совпадение теории и эксперимента получается при значениях среднеквадратичной высоты шероховатости для сколотой поверхности $\sigma_{\text{скол}} = (15 \pm 1) \text{ \AA}$, для растворённой в течение 10 сек. поверхности $\sigma_{p-10} = (13 \pm 1) \text{ \AA}$ и для растворённой в течение 20 сек. поверхности $\sigma_{p-20} = (10 \pm 1) \text{ \AA}$. Растворение в течение

30 и 40 секунд не вызвало изменения σ . Исходя из полученных данных построим график показывающий динамику изменения среднеквадратичной высоты шероховатости сколотой поверхности кристалла NaCl при растворении в дистиллированной воде (рис. 3).

Изменение среднеквадратичной высоты шероховатости сколотой поверхности кристалла NaCl при растворении в течение 20 сек., в пределах погрешности, можно аппроксимировать прямой. Абсолютное значение тангенса угла наклона показывает среднюю скорость растворения шероховатости. В данном случае она составляет $(0.25 \pm 0.10) \text{ \AA/с}$. После 20 сек. растворения шероховатость поверхности кристалла NaCl практически не изменяется, что говорит о равномерном растворении грани кристалла.

Такое изменение шероховатости свидетельствует о том, что не происходит образования ямок травления на дефектах сколотой поверхности, а также о преобладании тангенциальной над нормальной скоростью растворения. Дистиллированная вода является сильным растворителем для NaCl, поэтому не происходит достаточно высокого недосыщения и, следовательно, образования ямок травления [3].

Таким образом, проводя различную технологическую обработку поверхности кристаллов можно чётко диагностировать, анализируя интегральные кривые двухосевой рентгеновской рефлектометрии, ухудшение или улучшение её качества (гладкости). Рефлектометрическая диагностика может быть полезна при подготовке различных монокристаллических подложек, например, для напыления тонких плёнок из полупроводниковых материалов. При наличии специальной схемы установки диагностику можно производить динамически, т. е. во время изменения поверхности образца.

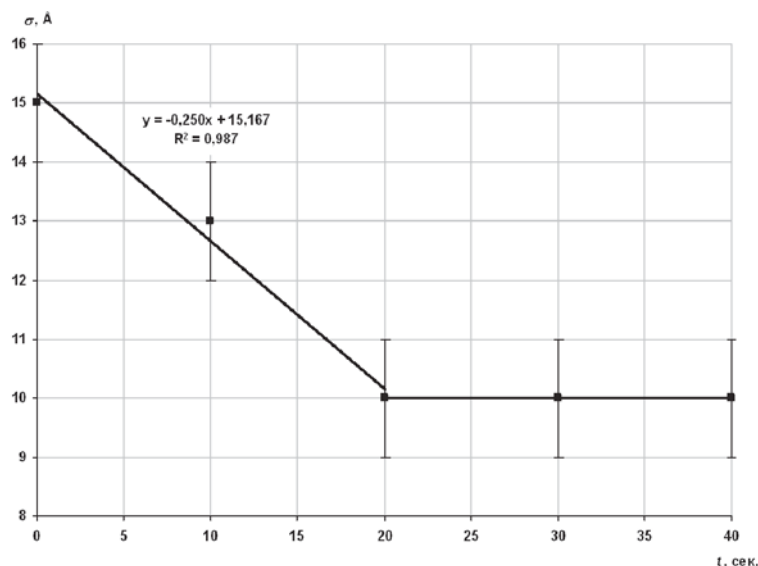


Рис. 3. Кривая изменения σ сколотой поверхности кристалла NaCl при растворении в дистиллированной воде в течение различного времени t

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ 08-05-00346а, программ фундаментальных исследований Президиума и ОНЗ РАН, а также НШ-3266.2008.5.

Литература

1. Бушуев В. А. Влияние дефектов структуры на угловое распределение рентгеновской дифракции в

кристаллах с нарушенным поверхностным слоем // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 11. С. 70—78.

2. Бушуев В. А., Петраков А. П. Рентгеновская рефлектометрия плёнок бора, полученных лазерным напылением на кремниевые подложки // Доклады II национальной конференции РСНЭ. Дубна. 1997. Т. 2. С. 188—193.

3. Хейман Р. Б. Растворение кристаллов. Теория и практика / Пер. с нем. Л.: Недра, 1979. 272 с.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ, РЕГИОНАЛЬНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С. К. Кузнецов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kuznetsov@geo.komisc.ru

Состояние, структура минералогических исследований, перспективные направления и проблемы обсуждались многими авторами на разных этапах развития минералогии, включая последние десятилетия. Чрезвычайно важным является становление минералогии как фундаментальной естественнонаучной дисциплины и не менее важным является осознание этой фундаментальности. При сохранении генеральных тенденций появляются новые направления и новые объекты исследований. Какие-то направления затухают, а затем вновь актуализируются. В настоящее время минералогические исследования ведутся по множеству направлений, к которым относятся теоретическая минералогия, генетическая, эволюционная и историческая минералогия, региональная минералогия, космическая минералогия, физика минералов, экспериментальная минералогия, технологическая минералогия, наноминералогия, медицинская минералогия, биоминералогия и др.

Естественно, всегда большой интерес вызывают базовые понятия минералогии, в частности определения минерала, минерального вида, индивида, субиндивида и др. [1—3]. Одни исследователи рассматривают минералы как природные химические соединения, образующиеся при геохимических процессах, другие — как природные физические тела, обладающие определенным химическим составом. На наш взгляд, верно и то, и другое, а проблема, возможно, заключается не в принципиально различных позициях, а в акцентах и полноте предложенных определений. Периодически возникают дискуссии по этим и другим фундаментальным вопросам [4]. Вместе с тем существует понимание того, что в связи с непрерывным развитием минералогии, проникновением в микромир, вовлечением в поле минералогических исследований новых объектов современные минералогические определения, даже те, которые считаются вполне устоявшимися, вряд ли являются окончательными.

К основным традиционным направлениям минералогических исследований относятся выявление новых минеральных видов и разновидностей, изучение конституции, свойств и генезиса минералов. Обсуждаются систематика минералов, критерии выделения минеральных видов и их разнообразие. Сведения о конституции и свойствах минералов становятся все более глубокими и здесь важную роль играют технические возможности, появление новых методов исследований. Прогресс в этой области знаний, даже за последние несколько десятков лет, очевиден. Что касается проблем генезиса минералов, то они всегда были и остаются в центре внимания исследователей. Большой интерес, в частности, представляет установление эволюционных закономерностей, закономерностей самоорганизации минералообразующих сред и др. Известны многочисленные факты устойчиво последовательной кристаллизации минералов, направленного изменения их формы, особенностей строения и состава в различных процессах минералообразования. Разработаны основы онтогении и филогении минералов [3, 5]. Установлены некоторые закономерности глобального характера, в том числе, филогенетические, отражающие историю зарождения и развития минерального мира [6, 7].

Особо отметим давно известные проблемы типоморфизма и генетической информативности минералов, казалось бы, в значительной мере уже исчерпанные. Имеется обширный фактический материал, изложенный в многочисленных работах. Тем не менее следует признать, что во многих случаях сохраняется неоднозначность генетических интерпретаций, обусловленная не только сложностью геологических процессов, конвергенцией конституционных особенностей и свойств минералов, но и недостатком современных знаний. Необходимо продолжение детальных, методически выдержанных, систематических исследований по отдельным минеральным видам, особенно сквозным, с охватом всего разнообразия геологических объектов, выделение типоморфных минералов и устойчивых типоморфных особенностей, на основе которых можно было бы уверенно судить о происхождении минералов и условиях минералообразования. К сожалению, в этой области исследований, на наш взгляд, произошел некоторый спад, который может быть вполне естественным и предшествующим новому подъему. Среди опубликованных в последнее время работ можно выделить монографию по минералогическим индикаторам литогенеза [8].

По мере совершенствования методов высокоразрешающей микроскопии возникают возможности наблюдения и изучения мельчайших минеральных объектов. В последнее время большое внимание уделяется изучению минерального вещества на наноразмере [9]. Разработана теория кватеронной организации вещества [10]. К числу ключевых вопросов, в частности, относятся: экспериментальное установление размерного предела, с которого происходит предполагаемое резкое изменение конституции и свойств различных минералов, выявление особенностей строения и свойств наночастиц. Здесь же можно отметить

проблему зарождения минеральных индивидов в растворах, расплавах и других природных средах. Эта проблема обсуждается на протяжении уже многих лет и не утратила своей актуальности.

Минералогические исследования почти всегда в той или иной степени имеют практическое значение. Традиционные области их востребованности разнообразны и широки: геологическая съемка, прогнозирование, поиски и оценка месторождений полезных ископаемых, минералого-технологическая оценка и обогащение руд, поиск новых промышленных минералов и др. В современных условиях, при сохранении доминирующей роли фундаментальных исследований, необходимо выполнение таких прикладных исследований, результаты которых были бы реальными, адресными и обеспечивали возможность использования не только в отдаленной, но и в ближайшей перспективе. Сокращение геологических работ и промышленный спад пока сильно ограничивают поле практических приложений, однако, одновременно с этим, открываются перспективы выхода на мировые рынки.

Важное значение имеют регионально-минералогические исследования, которые часто служат основой для решения не только частных, но и общих минералогических проблем. К традиционным задачам региональной минералогии относятся выявление новых минеральных видов, установление пространственно-временных закономерностей минералообразования, изучение минерального состава пород и руд, выделение продуктивных эпох, этапов и стадий рудогенеза, перспективных проявлений и площадей. Имеется большое количество работ, посвященных минералогии различных регионов, районов, минералогическая изученность которых, конечно же, весьма различна. Минералогические исследования в Тимано-Североуральском регионе ведутся с самого начала его геологического изучения. Открыты черновит и юшкинит, десятки новых для Урала минералов, составлен минеральный кадастр, дана минералогическая характеристика различных геологических комплексов: осадочных, магматических, гидротермальных. На базе этих исследований сформулированы основные принципы и методы топоминералогии [11]. Конечно, многие минералогические исследования имеют сырьевую и технологическую направленность. Результаты таких исследований сыграли важную роль в открытии и освоении месторождений титана, бокситов, оптического флюорита, горного хрусталя, пьезооптического кварца, баритов, марганца и др. Разработаны способы поисков различных месторождений, способы обогащения и оценки качества сырья. В настоящее время необходимо уточнение имеющихся и построение новых топоминералогических (металлогенетических) схем разного масштаба, разработка эволюционно-генетических моделей рудообразования, проведение изотопных исследований, касающихся оценки возраста и источников рудных компонентов. Существует целый ряд проблем, связанных с вовлечением минерально-сырьевых ресурсов региона в промышленный оборот. Наряду с решением экономических вопросов важны минералого-технологиче-

ческие исследования, направленные на повышение эффективности обогащения руд и получение высококачественных концентратов, комплексное использование руд, в частности бокситов, с извлечением попутных компонентов.

Литература

1. Бокий Г. Б. Определение понятия минерального вида // ЗВМО, 1974. Ч. 103. № 6. С. 735–739.
2. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии. М.: Наука, 1977. 291 с.
3. Григорьев Д. П. Рассуждения о минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 88 с.
4. Силаев В. И. Еще раз об ученых монахах, минералогии и пользе многообразия научных школ // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 8. С. 37–42.
5. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. М.-Л.: Наука, 1975. 340 с.
6. Жабин А. Г. Существует ли эволюция видообразования на Земле? // Доклады АН СССР, 1979. Т. 247. № 1. С. 199–202.
7. Силаев В. И. Начальные теоремы из области общей филогении минералов // Мир минералов, кристаллов, наноструктур. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 19–37.
8. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Минералогические индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.
9. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Отв. ред. Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, В. И. Ракин. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
10. Асхабов А. М. Основы кватеронной теории кристаллообразования / Сыктывкарский минералогический сборник № 30. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 9–28.
11. Юшкин Н. П. Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 258 с.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ-ПРИМЕСЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ И МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ УЗВЕЛЛИТА

М. А. Кузьмина

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

mak_5262@mail.ru

Узвеллит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) биологического происхождения представляет собой достаточно распространенный минерал, образующийся при патологических процессах в организме в качестве одного из основных минералов почечных камней человека. Его присутствие в составе этих органо-минеральных образований фиксируется рентгенофазовым анализом вместе с апатитом, струвитом и брушитом [1, 2]. В ходе экспериментального исследования кристаллизации узвеллита в условиях изменения pH среды кристаллизации (от 3.5 до 1.6) и в присутствии примесей катионов алюминия, железа и натрия были получены результаты по изменению растворимости и морфологии кристаллов узвеллита.

Синтез узвеллита проводили в водном растворе (1–2 л) при 37 °С и величинах pH исходного раствора от 3.5 до 1.6 (при добавлении HCl) путем смешивания заданных количеств растворов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и CaCl_2 (в стехиометрическом соотношении основных компонентов) при перемешивании и выдержке раствора в течение нескольких суток. Осадок фильтровали, промывали и высушивали, затем исследовали методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. В указанных условиях кристаллизуется только узвеллит, присутствия уэдделлита ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в синтезах зафиксировано не было. Растворимость узвеллита в каждом синтезе рассчитывали по разнице между заданными количествами исходных компонентов и реально полученным количеством осадка. Величину относительного пере-

сыщения исходного раствора определяли как отношение избыточной (относительно реальной растворимости) концентрации узвеллита в исходном растворе к величине его реальной растворимости в данных условиях.

Экспериментально определенная нами растворимость узвеллита варьирует в синтезах с различной величиной pH исходного раствора. В интервале pH от 9.0 до 4.5 (характерных для биологической жидкости в организме человека [3]) она не превышает величины 1 ммоль/л при 37 °С. При уменьшении pH среды кристаллизации растворимость узвеллита значительно возрастает: от 2.5 ммоль/л при pH = 2.5 до 9.0 ммоль/л при pH = 1.7, и до 12.5 ммоль/л при pH = 1.6 (рис. 1). Увеличение растворимости узвеллита до (9.0–12.5) ммоль/л позволяет синтезировать кристаллы, имеющие более крупный размер (до 0.6–0.9 мм), чем синтезируемые при pH = 4.5–9.0, средний размер которых составляет примерно 0.005 мм.

Таким образом, чем больше величина растворимости узвеллита, тем более крупные кристаллы можно получить при меньших значениях относительного пересыщения раствора (0.20–0.03). Так, при относительном пересыщении раствора 2–0.4, размер кристаллов узвеллита варьирует от 0.025 до 0.10 мм, а при относительном пересыщении 0.3–0.03 средний размер кристаллов достигает 0.20–0.30 мм (рис. 2). Полученные кристаллы прозрачны и имеют хорошую огранку, изометрический или призматический габитус (рис. 3).

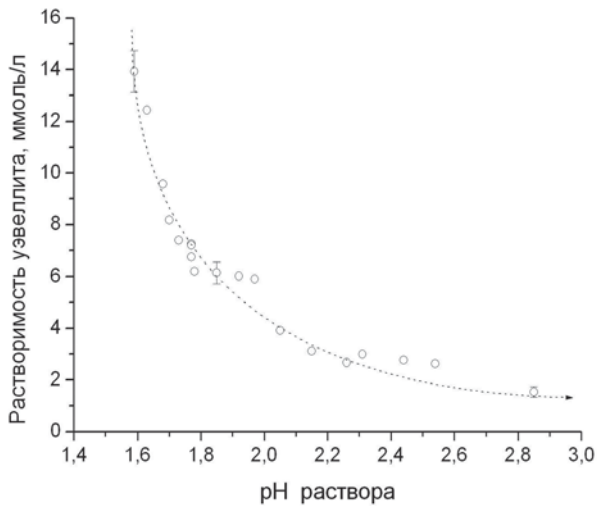


Рис. 1

Были проведены синтезы увеллита в присутствии катионов Al^{3+} и Fe^{3+} (объем раствора 1 л, $\text{pH} = 2.0$). (Катионы-примеси добавляли в объем раствора в виде малых дозированных количеств растворов нитрата алюминия или хлорида железа, после чего регулировали величину pH раствора). В присутствии катионов Al^{3+} происходит увеличение растворимости увеллита в области соотношений концентраций катионов алюминия и кальция в растворе от 0.02 до 0.33, при этом растворимость увеллита возрастает более чем в 2 раза (рис. 4). В присутствии катионов Fe^{3+} происходит большее увеличение растворимости увеллита, так в интервале соотношений концентраций катионов железа и кальция в растворе от 0.02 до 0.20 растворимость увеллита возрастает более чем в 4 раза. Если в растворе присутствуют одновременно обе примеси (катионы Al^{3+} и Fe^{3+} в равных молярных количествах) наблюдается суммарный эффект их влияния на величину растворимости увеллита (рис. 4). Влияние примесей катионов Al^{3+} и Fe^{3+} на кристаллизацию увеллита не ограничивается увеличением его растворимости. При содержании этих примесей в растворе в небольшом количестве (до соотношения концентраций $C_M/C_{\text{Ca}} = 0.10$) изменяется морфология кристаллов увеллита – они приобретают характерный ромбический облик с ярко выраженным упло-

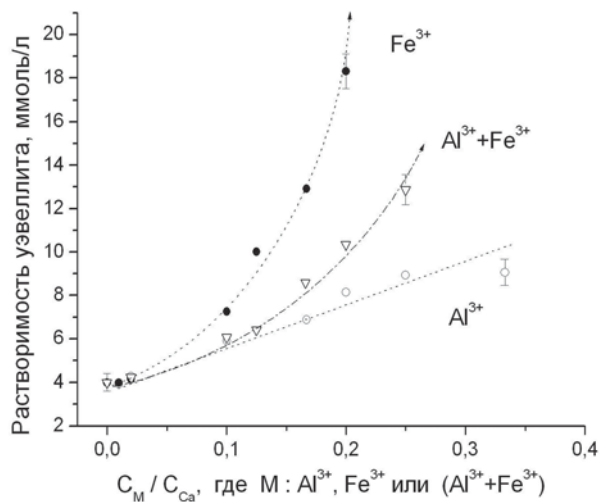


Рис. 4

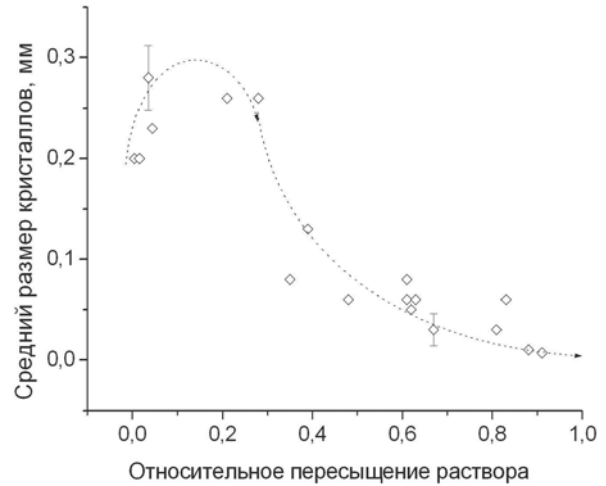


Рис. 2

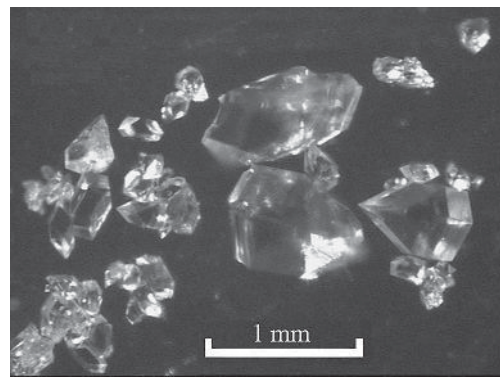


Рис. 3

щением по граням пинакоида, прозрачны и имеют хорошую огранку. При дальнейшем увеличении концентрации этих примесей в растворе кристаллы увеллита еще более уплощаются и приобретают облик тонких блюдцеобразных пластинок ромбического габитуса (рис. 5). При наблюдении пластинчатых кристаллов увеллита методом оптической микроскопии в поляризованном свете было выявлено, что они являются монокристаллами и имеют однородное строение.

Синтезы увеллита проводили также в присутствии значительного количества катионов Na^+ ($\text{pH} = 1.7$, с добавлением в раствор соответствующего количества NaCl). При увеличении в растворе соотношения концентраций ионов Na^+ к Ca^{2+} от 0 до 200 величина растворимости увеллита незначитель-

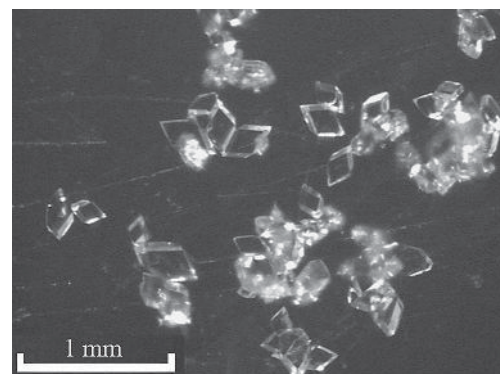


Рис. 5

но уменьшается (на 1–2 ммоль/л). Однако значительно изменяется морфология синтезируемых кристаллов от изометричной к сильно уплощенной, пластинчатой ромбического габитуса (по форме аналогичной морфологии кристаллов в присутствии значительного количества катионов Al^{3+} или Fe^{3+} (рис. 5). Исследование таких кристаллов в поляризованном свете показало, что они являются монокристаллами и не испытывали фазового перехода в твердом состоянии.

Таким образом, в результате синтеза кристаллов уэвеллита из водных растворов было установлено, что при уменьшении pH среды кристаллизации менее 2.5 растворимость уэвеллита значительно увеличивается. Благодаря этому становится возможным получение изометричных монокристаллов уэвеллита хорошего качества размером 0.2–0.9 мм; при этом показано, что средний размер получаемых кристаллов зависит от величины относительного пересыщения в исходном растворе. Добавление в среду кристаллизации трехвалентных катионов железа и/или алюминия значитель-

но увеличивает растворимость уэвеллита, а увеличение концентрации катиона натрия в растворе ее несколько уменьшает. При увеличении концентрации всех указанных выше катионов-примесей изменяется габитус кристаллов уэвеллита — от изометричных многогранных кристаллов до монокристаллических пластинок ромбического облика.

Работа поддержана проектами РФФИ № 10-05-00881-а и № 11-05-90425-Укр_ф_а.

Литература

1. Голованова О. А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: Изд-во Омского Государственного университета, 2006. 400 с.
2. Зузук Ф. В. Мінералогія уролітів. Монографія. Т2: Мінеральний і хімічний склад уролітів. Україна: Изд-во РВВ «Вежа» Волин. Держ. Ун-ту, 2003. 508 с.
3. Москалев Ю. И. Минеральный обмен. М.: Медицина, 1985. 288 с.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ БИОГЕННОГО ЗОЛОТА В ТОРФАХ

Н. Г. Куимова, Л. М. Павлова, А. П. Сорокин

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

ngkuimova@mail.ru

Отечественными и зарубежными авторами обсуждаются проблемы благороднометалльного оруденения в углеродистых породах [1, 3, 5, 6]. Предполагается, что процессы концентрирования (рудообразования) золота в угленосных толщах происходили на стадии торфонакопления, диагенеза органического вещества, причем такие процессы характерны для районов, где одновременно имеют место экзогенное разрушение золоторудных объектов и интенсивное развитие торфянистых болот. О возможности образования высоких концентраций золота в период торфонакопления свидетельствуют данные изучения современных торфяников Западной Сибири [1], Уэльса [7], Индонезии [8].

Как известно, исходным материалом угленакопления явились остатки наземных растений, которые при жизни могли активно концентрировать металлы, в том числе и благородные. Накапливающийся растительный материал перерабатывался в торф в результате биохимических реакций и деятельности микроорганизмов, которые также принимали участие в процессах аккумуляции, трансформации и биоминерализации перемешанных валентных элементов, поступающих с питающими растворами. Благодаря интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов обеспечиваются резкие перепады окислительно-восстановительного потенциала, создается кислотно-щелочная зональность, которые необходимы для промышленного рудонакопления, т. е. в процессе торфообразования создается окислительно-восстановительный барьер. Несмотря на большой интерес

исследователей к данной проблеме, остаются недостаточно изученными механизмы накопления и формы нахождения золота в углях. В связи с этим целью выполненных исследований явилось экспериментальное изучение основных закономерностей концентрирования, распределения и форм нахождения золота в органическом веществе в процессе торфообразования.

Методы исследования

В работе использованы низинные торфа высокой поймы р. Зея, отобранные из горизонтов торфяной залежи (см): 0–10, 50–60, 100–110, 170–180. Определен групповой состав органического вещества торфа: содержание гуминовых веществ (ГК,) и негидролиземого остатка (НОС). Малозольные препараты ГК получены методом экстрагирования исходных проб 0.1 М раствором NaOH [2]. Проведены модельные эксперименты по сорбции гидроксохлоридных комплексов золота ГК и НОС, так как именно эти группы органического вещества малоподвижны и являются основными концентраторами элементов. Опыты проводили в статических условиях при 25 °С, pH 2–6, исходной C_{Au} 50–100 мкг/мл, время взаимодействия 3 суток. Остаточное золото в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (Hitachi 180-50). Формы нахождения и размер наночастиц золота выполнен на сканирующем электронном микроскопе JEOL/EO JSM-6390 с энергодисперсионной приставкой Oxford. Размер коллоидных частиц золота (20–40 нм) определен спектрофотометрически СФ-40 [4].

Результаты и обсуждение

Для изучения проблемы золотоносности угленосных отложений выполнено исследование процессов концентрирования золота в низинных торфяниках, которые можно рассматривать в качестве предшественников высозолных углей. Причем основную долю углерода, накопившегося в торфах и углях, составляет углерод растительного происхождения и только 3 % приходится на микробный углерод. Выполнен анализ группового состава органического вещества торфа, проведены экспериментальные исследования по изучению процессов концентрирования золота ГК и НОС, выделенными из торфа. Выход ГК в торфяной залежи увеличивался вниз по профилю (36—51 %) с максимальным содержанием на глубине 100—110 см, что связано с изменением степени гумификации органического вещества, разным ботаническим составом растений торфообразователей. Показана достаточно высокая зольность полученных препаратов ГК (8—27 %), увеличивающаяся к основанию торфяной залежи. После проведения деминерализации зольность ГК составила 0.3—2.0 %. Результаты экспериментальных исследований показали, что ГК обладают сорбционной способностью: от 23 мг/г до 54 мг Au/г ГК в зависимости от концентрации Au в растворах.

Негидролизуемая фракция органического вещества, которая остается после выделения ГК, состоит из комплекса полициклических ароматических углеводородов с минеральными компонентами. Содержание НОС составляет от 24 до 44 %. Связывание золота углеродистой матрицей НОС уменьшается вниз по профилю торфяной залежи от 33 до 21.6 мг/г, что связано с увеличением минеральной фазы в составе органического вещества НОС. Полученные данные свидетельствуют о преимущественном связывании металла органическим веществом в составе негидролизумого остатка торфа.

В торфяной залежи до глубины 100—110 см в органическом веществе преобладали ГК, однако ближе к основанию происходило значительное увеличение доли НОС, связанного с минеральной фазой. В горизонте 170—180 см содержание НОС превышает содержание ГК на 22 %. Несмотря на это во всех горизонтах торфяной залежи большая часть золота (от 60 до 75 %) концентрируется гуминовыми кислотами.

В литературе существует различные точки зрения на механизм взаимодействия ионного золота с ГК: восстановление ионных форм золота до элементного [9]; образование комплексных соединений с функциональными группами (карбокисильными, фенольными, гидроксильными) [2, 3]. В условиях выполненного эксперимента установлено, что в реакционной среде присутствуют одновременно разные механизмы концентрирования золота ГК: как комплексообразование, так и восстановление до нанодисперсного состояния. Преобладание того или иного механизма взаимодействия зависит от *pH среды и концентрации золота в растворе*. При *pH 6—7* установлено присутствие восстановленного Au в виде многочисленных отложений сфероидальных наночастиц на аморфной поверхности ГК (рис. 1, А). При снижении реакции среды до *pH 3.0* образуются разнообразные по

форме наночастицы биогенного золота (рис. 1, Б): сферические и пластинчатые (треугольные и гексагональные). Установлен элементный состав наночастиц: золото с примесью Cu, Zn (рис. 1, В), размер частиц достигает 200—600 нм.

Исследования методом электронной микроскопии показали, что негидролизуемый остаток представлен обломками диатомовых водорослей и растительного материала, сцементированного минеральной фракцией. На поверхности рыхлых остатков растительных тканей обнаружены многочисленные отложения золота в виде пленок, сложенных монослоями наночастиц сфероидальной формы размером до 200 нм (рис. 2, А, Б). Энергодисперсионный анализ показал, что основной фазой наночастиц в негидролизумой фракции торфа является Au с небольшими включениями С, О (рис. 2, В).

Таким образом, при взаимодействии ионного золота с гуминовыми кислотами (ГК) и органическим

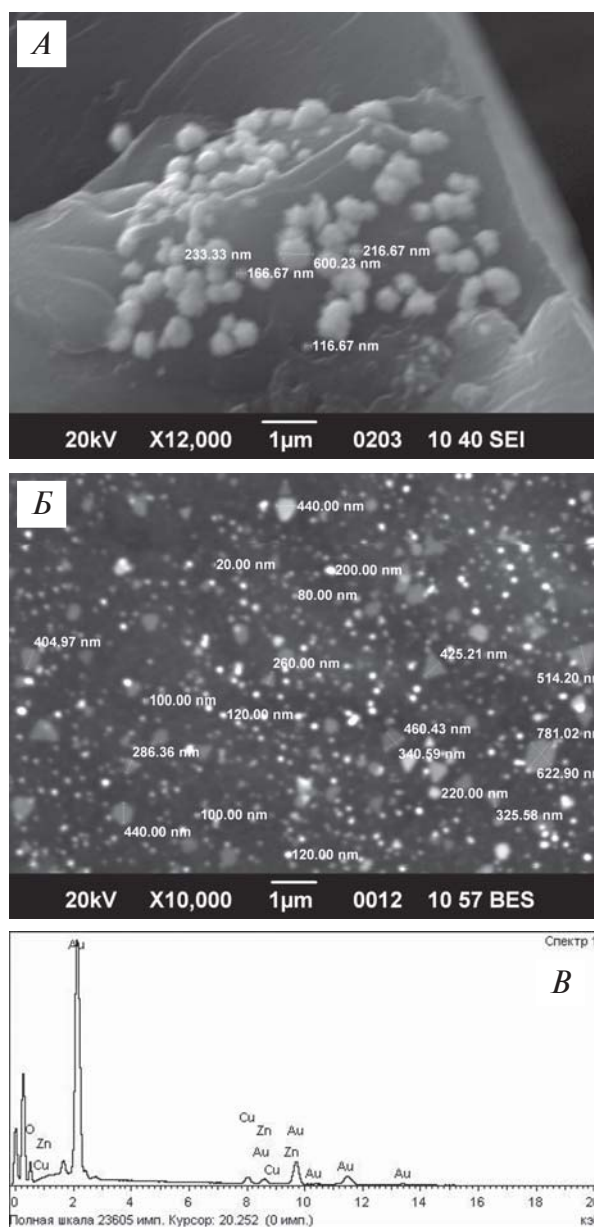


Рис. 1. Восстановление ионного золота гуминовыми кислотами при *pH 6—7* (А), *pH 3.0* (Б), элементный состав наночастиц золота

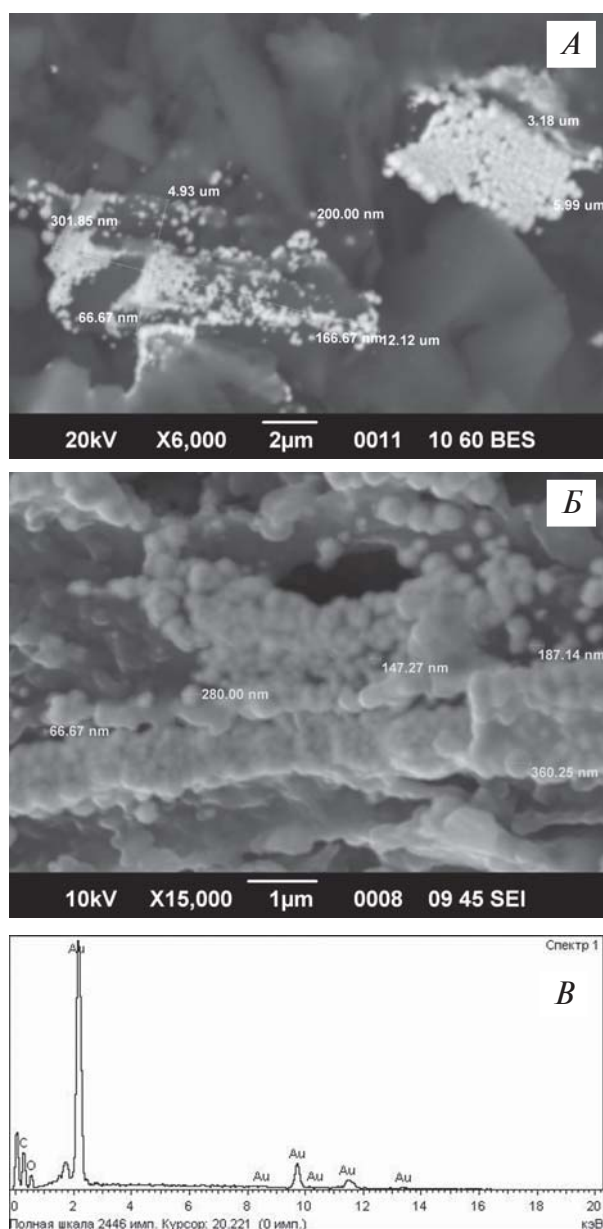


Рис. 2. Отложения нанопленок золота углеродистым веществом НОС (А, Б), элементный состав наночастиц (В)

веществом негидролизуемого остатка (НОС), выделенными из торфа, помимо механизма комплексобразования металла с функциональными группами, происходит процесс восстановления золота и его стабилизация органическим веществом.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 09-1 П16-07), грант Президиума ДВО РАН (09-III-A-08-434).

Литература

1. Арбузов С. И., Рихванов Л. П., Маслов С. Г. и др. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия томского политех. ун-та. 2004. Т. 307. № 7. С. 25—30.
2. Баранова Н. Н., Варшал Г. М., Велюханова Т. К. Комплексообразующие свойства природных органических веществ и их роль в генезисе золоторудных месторождений // Геохимия, 1991. № 12. С. 1799—1803.
3. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Коцеева И. Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994, № 6. С. 814—823.
4. Куимова Н. Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из россыпных и рудных месторождений // Владивосток: Дальнаука, 2004. 135 с.
5. Кузьминых В. М., Сорокин А. П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН. 2004. № 2. С. 113—119.
6. Середин В. В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49, № 1. С. 3—36.
7. Andrews M. J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration // Appl. Geochem., 1986. V.1. P. 519—525.
8. Palmer C. A., Cameron C. C. The occurrence of gold and arsenic in Sumatra, Indonesia, peat deposits // J. Coal Qual., 1989. V. 8. № 3-4. P. 122.
9. Ong A. L., Swanson V. E. Garterly of the Colorado School of mine // 1969. V. 64. № 1. P. 395.

ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

А. А. Кульчицкая, Д. С. Черныш

Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

kulchec@igmof.gov.ua; chernysh@igmof.gov.ua

По мере увеличения объёма фактического материала, собранного вследствие изучения включений в минералах, неизбежно возникли трудности классификации включений соответственно таксонам, выделенным классиками минералофлюидологии (термобарогеохимии) — Г. Г. Леммлейном, Н. П. Ермаковым, В. А. Калужным. Многие факты указывали на то, что флюидные включения захватываются минералом *не только извне*, как частицы сингенетической или эпигенетической среды. Включения могут образовываться *изнутри* вследствие стока компонентов, чуждых для кристаллической решетки данного минерала. Наиболее благоприятные условия для этого создаются в диагенетическую стадию преобразования минерала, что определило выделение, наряду с первичными сингенетическими и вторичными эпигенетическими включениями, категории вторичных диагенетических включений [1].

Способы образования диагенетических включений. Сток чуждых компонентов может происходить путем перемещения отдельных атомов (или пары атомов), то есть, вследствие сегрегации нанопримесей [2]. В случае равномерного распределения избыточных атомов, захваченных при высокой температуре или давлении, и образования твердых растворов, после распада последних в диагенетическую стадию возникают закономерно расположенные в теле минерала-хозяина экссолюционные включения. К ним относятся и продукты распада изоморфных смешанных кристаллов (твердые включения), и флюидные включения, как продукты распада неизоморфных твердых растворов [3]. Примером последних могут быть мелкие равно ориентированные флюидные включения, густо «насыщающие» определенную зону кристалла, одновременно подчёркивающие его зональное строение. Обычно их относят к первичным включениям, поскольку приуроченность к определенной зоне кристалла является одним из критериев первичности. Как правило, мелкие диагенетические включения несколько отличаются по составу от более крупных, действительно первичных включений. Особенно характерны такого типа включения для высокотемпературных магматогенных минералов (рис. 1), однако подобными примерами изобилуют кристаллы гидротермального генезиса. Зачастую роль примеси в них выполняет сам растворитель, то есть водный раствор.

Если образованию диагенетических включений предшествует некоторое расслоение флюида (расплава), то могут образоваться кристаллы, зоны которых содержат включения разного состава (рис. 2). Следует признать, что форма диагенетических включений проявляет зависимость от элементов симметрии минерала-хозяина, что возможно только в том случае, если содержимое включений на момент консервации

находилось в текучем (жидком) состоянии, каким бы невероятным не казался этот факт.

Перемещение примесей отдельными атомами или простыми молекулами — не единственный способ их сегрегации. Многие факты указывают на то, что вместе с примесями происходит перемещение вещества минерала-хозяина. Локальные методы определения химического состава позволяют подсекать вокруг тех или иных включений ореолы, обогащенные элементами, характерными для содержимого включений. Эти ореолы представляют собой результат отложения на стенках полости, заполненной чистой примесью, вещества минерала-хозяина, обогащенного этой примесью. При высокой степени сегрегации, наоборот, зона вокруг включений обеднена этой примесью, поскольку она сконцентрировалась во включениях. Особенно свойстве-

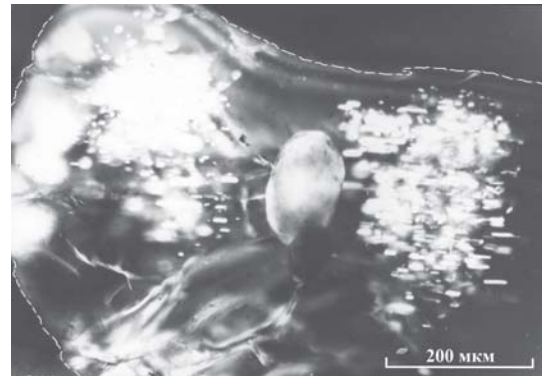


Рис. 1. Кристалл апатита с симметрично расположенными мелкими диагенетическими включениями закристаллизованного карбонатного расплава. Кальцит включений неестественно вытянут согласно шестерной оси апатита. В центре — крупные первичные включения. Николи +. Черниговский карбонатитовый массив Украинского щита



Рис. 2. Кристалл флюорита, зональное строение которого подчеркнуто последовательными зонами с включениями циркона и апатита. Форма включений циркона приближается к кубической, удлиненные и короткие призмы апатита имеют квадратное сечение. Периферийная зона этого кристалла (за пределами рисунка) содержит включения хлоридно-натриевого расплава. Азовский шток сиенитов Украинского щита

нен такой механизм для силикатов. Полимеризованные соли кремниевой кислоты, к которым принадлежат силикаты, способны свободными связями удерживать большое количество примесей, отличающихся разной степенью подвижности. Подвижные примеси (H, F, Cl, S, P, Na, K) увлекают за собой молекулы-полимеры силикатов (вместе с другими примесями) в разуплотненные участки кристаллов, которыми чаще всего служат места дислокаций. Полная полимеризация стоквого силикатного флюида заканчивается образованием вакуоли, стенки которой сложены веществом минерала-хозяина, а середина заполнена наиболее подвижными примесными компонентами.

Генетическое значение включений. Диагенетические включения — вторичные относительно времени кристаллизации минерала. Их образование растянуто во времени от окончания кристаллизации до полного уплотнения кристалла. Если более ранние включения по расположению и *РТХ*-параметрам приближаются к сингенетическим (первичным) включениям, то более поздние, залечивающие трещины сжатия, — к эпигенетическим.

Правильная диагностика включений позволяет избежать ряда ошибок в интерпретации результатов их исследования. 1) *Температура захвата включений.* Поскольку диагенетические включения возникают на фоне снижения температуры, пусть даже незначительного, температура гомогенизации (t_g) законсервированного в них флюида всегда будет ниже t_g первичных включений. 2) *Плотность законсервированного флюида.* В диагенетических включениях вследствие автоклавного эффекта плотность законсервированного флюида может превышать его плотность в первичных включениях. 3) *Состав реликтового флюида.* На разных этапах снижения температуры в кристалле возникают диагенетические включения, состав реликтового флюида которых последовательно эволюционирует соответственно давлению и потенциалу кислорода внутри

кристалла. Поскольку минералы захватывают разные примеси, а диагенез — процесс изохимический, эволюционный ряд реликтовых флюидов для каждого минерала будет разным и не соответствовать, по отдельности, эволюции породообразующего флюида. Возможны ошибки другого рода. Например, если включения на рис. 2 отнести к первичным, то нужно сделать вывод о последовательной кристаллизации флюорита сначала в минералообразующей среде силикатного, потом фосфатного и, наконец, галоидного состава. Если классифицировать данные включения как диагенетические, можно прийти к заключению о гравитационном расслоении капли фторидного расплава по составу примесей, что на наш взгляд более логично. 4) *Последовательность кристаллизации минералов.* Принято считать, что идиоморфизм минеральных включений является признаком их кристаллизации раньше минерала-хозяина. Но к такому же результату может привести сегрегация рассеянных примесей в минерале. Например, если исходить только из степени идиоморфизма кристаллов, то включения пирита в кварце (рис. 3), следует считать более ранними, протогенетическими. В то же время в опале, непосредственно ассоциирующем с кварцем, сегрегации сульфидного железа являются сингенетическими образованиями. Логично сделать вывод, что кристаллы пирита образовались вследствие диагенетического преобразования Fe-сульфидных сегрегаций при кристаллизации кварца из геля кремнезема, то есть вторичны относительно кварца. Диагенетическими являются включения анита, магнетита и флюорита в полевоом шпате, что доказано для Азовского штока [4], кальцита и доломита в метаморфогенном кварце и многие другие.

Диагенетические вторичные включения являются не менее информативными, чем сингенетические первичные. Выявление таких включений позволяет избежать ошибок при реконструкции условий минералообразования.

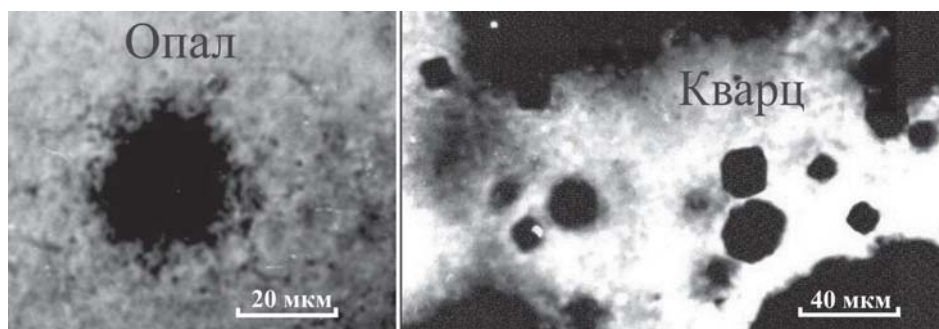


Рис. 3. Черные сегрегации сернистого железа в опале и такие же по размеру идиоморфные кристаллы пирита в кварце. Камерный пегматит. Коростенский плутон Украинского щита

Литература

1. Кульчицка Г., Возняк Д., Черний Д. Включения в минералах как объекты кристаллографии // *Мінералогічний збірник*, 2007. № 57. Вип. 1. С. 17–25.
2. Кульчицкая А. А., Черныш Д. С. Диагенетические включения в минералах как результат преобразования нанодфектов в микродефекты // *Минералогическая интервенция в микро- и наномир*. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 209–211.
3. Kulchytska A. A., Chernysh D. S. Exsolution fluid

inclusions in minerals and their trapping // 3rd Biennial Conference of Asian current research on fluid inclusions and 14th International Conference on thermobargeochemistry. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2010. С. 112–113.

4. Кульчицка Г. О., Мельников В. С. Включения закристисталлизованных расплавов в анортоклаз-микрпертите из сиенитов Азовского штока (Украинский щит) // *Мінералогічний журнал*, 2008. Т. 30. № 4. С. 21–40.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВАХ

Е. В. Лазарева¹, С. М. Жмодик¹, А. В. Брянская², О. П. Таран³

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск; *lazareva@uiggm.nsc.ru*

²Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск

³Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Микробные сообщества изучаются в настоящее время специалистами различного профиля весьма активно. Наиболее древние литифицированные остатки микроорганизмов датируют 3.6 млрд. лет [3, 5, 6]. Поиски признаков жизнедеятельности уже давно вышли за пределы не только Земли, но и солнечной системы. По морфологическим признакам делаются выводы о нахождении микроорганизмов в метеоритном веществе [16]. Только внешние формы далеко не всегда служат бесспорным доказательством участия микроорганизмов в геологических процессах или присутствия их остатков в породах, но, безусловно, являются весьма важными и представляют первую ступень к дальнейшим исследованиям. Информацию о морфологических и геохимических признаках жизнедеятельности микроорганизмов, способных сохраняться в породах, возможно получить исследуя современные сообщества. В современном мире циано-бактериальные маты вытеснены в экстремальные условия обитания. Таковыми являются места разгрузки гидротермальных источников, где развиваются термофильные сообщества [8, 13, 7], галофильные сообщества солёных озёр. Объектами данного исследования были термофильные сообщества горячих источников Баргузинской долины (Байкальская рифтовая зона) [12, 1, 13], Долины Гейзеров и кальдеры Узон (Курило-Камчатский вулканический пояс) [4, 7] и галофильные сообщества солёных озёр Кулундинской степи (юг западной Сибири) [2]. Изучение состава микробных сообществ, микроморфологии и качественного состава минеральных фаз проводилось при помощи оптических микроскопов фирмы Carl Zeiss (Axiolab 40 Pol, Германия) и с применением сканирующего электронного микроскопа Leo 1430VP (Германия) (операторы С. В. Летов, А. Т. Титов, М. В. Хлестов). На основании исследований современных микробных сообществ были выделены морфологические признаки, по которым можно идентифицировать

присутствие и деятельность микроорганизмов в геологических объектах. К таким признакам относятся остатки скелета, отпечатки клеток и нитей микроорганизмов в минералах, псевдоморфозы облекания (чехлы) по нитям и клеткам микроорганизмов, отложение минералов, не свойственное окружающей обстановке в результате изменения степени окисления элементов и создания специфических Eh-pH условий, отложение минералов в результате концентрирования отдельных элементов микробным сообществом. Далее подробнее остановимся на перечисленных признаках.

1. Остатки скелета

Остатки створок диатомовых водорослей весьма хорошо сохраняются в травертиновых и гейзеритовых постройках и донных отложениях (рис. 1). Количество створок диатомовых уже давно является диагностическим признаком при палеоклиматических построениях. Диатомовые водоросли обнаружены в микробных сообществах всех исследованных объектов, даже в донном осадке термальных выходов кальдеры Узон, характеризующихся высокими содержаниями мышьяка в растворе (7.7 мг/л) и донном осадке (1.9 %). Помимо мышьяка установлены высокие концентрации сурьмы. К сожалению, наличие створок диатомовых водорослей не является бесспорным доказательством существования этих организмов в данных условиях. В донный осадок термального выхода они могли быть принесены паводковыми водами из ближайшего озера с более благоприятными для их жизнедеятельности условиями. Но, как уже отмечалось выше, наличие створок в осадке может быть поводом для проведения исследования, выявляющего устойчивость данных организмов к высоким концентрациям потенциально токсичных элементов. Недавно было обнаружено, что микроорганизмы озера Моно Лэйк (содержащего высокие концентрации As) могут существо-

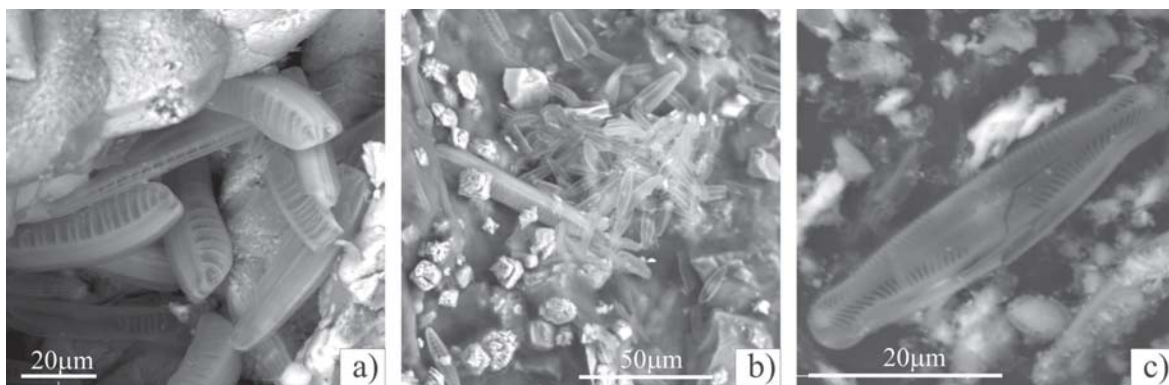


Рис. 1. Створки диатомовых водорослей: а — травертин источника Жойгон (Восточный Саян, Байкальская рифтовая зона); б — микробное сообщество, в котором в качестве эдификатора выступает *Scytoneta sp.*, развивающееся в зоне смещения термальных вод Аллинского источника и вод протоки р. Алла (Баргузинская долина); с — донный осадок термального выхода с высокими содержанием As, Sb и т.д. (кальдера Узон). Фото сканирующий микроскоп

вать при отсутствии фосфора, замещая его мышьяком в биомолекулах, включая ДНК [20].

2. Отпечатки

Отпечатки нитей и отдельных клеток наблюдались в минералах и минеральных корках внутри микробных сообществ и минеральных постройках горячих источников (рис. 2).

Наиболее распространено в исследованных микробных сообществах отложение карбонатов и кремнезёма. Отложение кальцита из щелочных гидротермальных растворов источников Баргузинской долины происходит при условии достаточного содержания кальция в растворе, питающем сообщество. В термофильных циано-бактериальных сообществах кальцит отлагается в виде хорошо огранённых кристаллов. В зависимости от состава растворов и состояния микробного сообщества кальцит может в той или иной мере вновь переходить в раствор или сохраняться и при статичных условиях отлагаться (переотлагаться), создавать карбонатные постройки. Сравнительно крупная такая постройка формируется на Гаргинском источнике и традиционно называется «травертином» [14], хотя уже давно обсуждался вопрос о том, что определяющую роль в образовании этого тела играет циано-бактериальное сообщество [15].

Кристаллы кальцита формируются в циано-бактериальном мате (рис. 2, а), в их огранке принимают участие ромбоэдр и гексагональная призма, развитые почти в равной степени. Кристаллы имеют близкие размеры, что говорит об их одновременном зарождении. Размеры их не превышают 40 мкм в поперечнике [10, 17]. Внутри мата отдельные индивиды плотно опутаны нитями цианобактерий, которые частично блокируют рост, что приводит к формированию в кристаллах кальцита незакономерных «прорезей» и сквозных каналов.

Карбонатная («травертиновая») постройка представляет собой купол, в вертикальном разрезе которого наблюдается чередование слоёв с различным составом, структурными и текстурными особенностями. В двух из трёх основных наблюдаемых разновидностях были установлены кристаллы кальцита по размерам и отпечаткам нитей соответствующих тем, что формируются в микробном сообществе (рис. 2, б). Также установлены отпечатки нитей цианобактерий

в зёрнах кальцита, отличающихся по морфологии от тех, что образуются в микробном мате (рис. 2, с). Данные наблюдения позволили провести дополнительные исследования и по распределению радионуклидов показать, что молочно белые прослои, сложенные концентрически-зональным агрегатом аморфного кремнезёма (опалом), флюоритом и пористым кальцитом, образовались в результате гидрохимического отложения из воды источника. А основная часть постройки, сложенная на 90 % массивным желтым кальцитом, сформирована в результате деятельности микробного сообщества [11].

3. Псевдоморфозы облекания по нитям и клеткам микроорганизмов

Наиболее распространены в микробных сообществах псевдоморфозы облекания по клеткам и нитям микроорганизмов (в микробиологической терминологии — чехлы). Псевдоморфозы облекания наблюдались в термофильных микробных сообществах (рис. 3) и различались по генезису. Они могут быть сложены соединениями, (I) отлагающимися непосредственно из термального раствора, а могут быть выполнены соединениями, которые (II) отлагаются в результате деятельности микробного сообщества.

Псевдоморфозы первого типа распространены фактически повсеместно, чаще других встречаются сложенные кремнезёмом. Наблюдать фоссилии или чехлы можно в любой части микробного сообщества, некоторые микроорганизмы строят из кремнезёма экзоскелет, подобно диатомовым водорослям (рис. 3, а). Однако, максимальное количество псевдоморфоз облекания как правило приурочено к участкам, где активно отлагается кремнезём в результате испарения термального раствора и консервирует структуру сообщества, поскольку чехлы хорошо удерживают коагулирующий из раствора гель кремнекислоты (рис. 3, б, с, d). Сравнительно реже встречаются чехлы, сложенные карбонатом кальция (рис. 3, d).

Ко второму типу относятся псевдоморфозы фосфата кальция и железа, обнаруженные в циано-бактериальном сообществе одного из источников долины Гейзеров. Содержание фосфора и железа в растворе низкое (<0.03 и 0.02 мг/л), очевидно, что элементы концентрируются микробным сообществом и отлага-

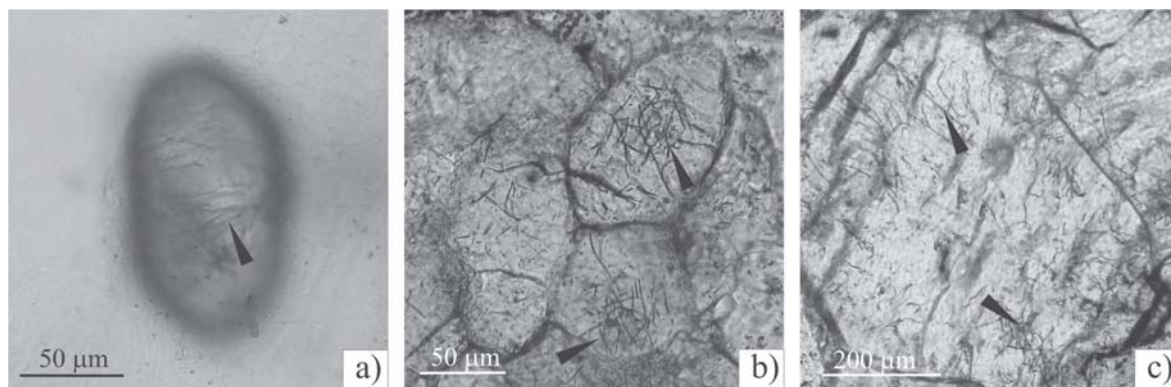


Рис. 2. Следы нитей цианобактерий, запечатанных в кристалле кальцита, образовавшегося внутри цианобактериального сообщества Гаргинского источника (а), в кальците, слагающем карбонатную постройку Гаргинского источника (Баргузинская долина). Фото оптический микроскоп, проходящий свет

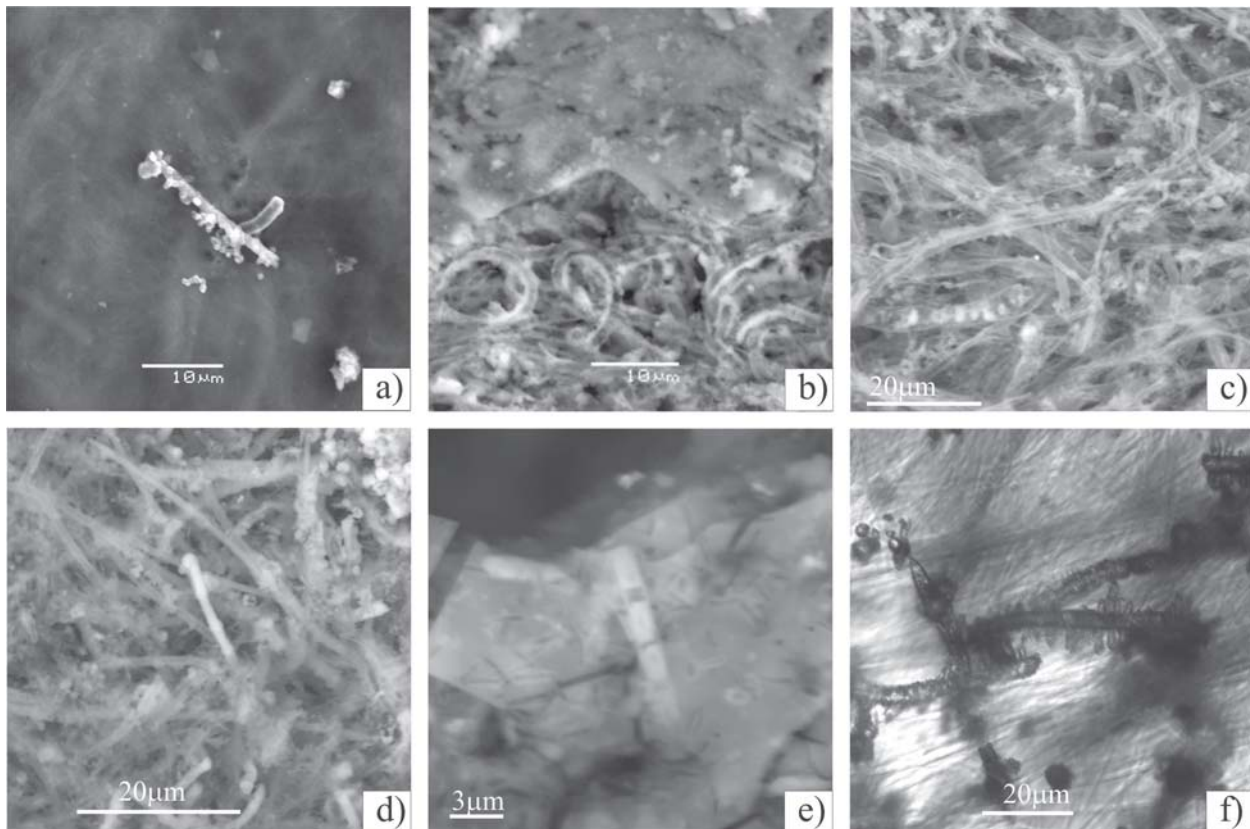


Рис. 3. Псевдоморфозы облекания (чехлы и фоссилии): а, b — фоссилии и окремненные чехлы и плотная корочка кремнезема в верхней части горизонта окремнения цианобактериального мата с доминированием *Phormidium spp.* и зелёной нитчатой бактерии *Chloroflexus aurantiacus* (Аллинский источник, Баргузинская долина); с — окремненные чехлы в цианобактериальном сообществе с доминированием нитчатых цианобактерий рода *Phormidium* (термальный источник кальдера Узон); d — кремнистые и карбонатные (светлое в центре) чехлы по нитям цианобактерий (Гусихинский источник, Баргузинская долина); e — чехлы фосфата Fe и Ca по клеткам и нитям в цианобактериальном сообществе термального источника (Долина Гейзеров); f — чехлы самородной серы по нитям цианобактерий среди обрастаний хемолитотрофных сероокисляющих бактерий рода *Thiothrix* (Аллинский источник, Баргузинская долина). Фото а, b, c, d, e — сканирующий микроскоп, f — оптический микроскоп, проходящий свет

ются как клетками микроорганизмов, так и в виде тонкозернистого агрегата, слагающего плёнки (рис. 3e).

На выходе горячих источников, содержащих сульфид-ион в растворе как правило развиваются сероокисляющие бактерии. Подробно было рассмотрено образование минералов в таком сообществе Аллинского источника (Баргузинская долина) [10]. Среди обрастаний нитчатых бактерий рода *Thiothrix* встречаются чехлы, сложенные серой, соответствующие размеру нитей цианобактерий рода *Phormidium*. Сам чехол служит зародышем для дальнейшего роста индивидов серы. За пределами области развития *Thiothrix* индивиды и агрегаты самородной серы не наблюдаются. Большинство цианобактерий окисляют сульфидную серу с образованием S^0 , которая выпадает снаружи клетки или остаётся прикреплённой в виде дисперсных частиц на слизистом чехле [18].

4. Изменение степени окисления элементов, создание Eh-pH условий

Наиболее распространённый пример в данном разделе — деятельность сероокисляющих бактерий.

Образование самородной серы было характерно для сообществ бактерий родов *Thiothrix* и *Thermothrix*. Наиболее распространены и видимы невооружённым глазом сообщества хемолитотрофных микроорганиз-

мов, образующих космы белого цвета на выходе термальных ручьев. Первые развиваются при температуре 20–35 °С (Сульфидсодержащие источники Баргузинской долины), вторые при температуре более 60 °С (кальдера Узон). Образование субмикронных шаров самородной серы начинается ещё внутри живых нитей *Thiothrix* (рис. 4, a), то есть отложение серы происходит благодаря жизнедеятельности сероокисляющих бактерий, а именно процессу хемосинтеза [19]. После гибели бактерий шары слипаются (рис. 4b), образуя агрегаты. Эти агрегаты становятся зародышами для дальнейшего роста острибиопирамидальных кристаллов самородной серы (рис. 4, c).

Хорошо огранённые кристаллы серы образуются в результате деятельности сероводородокисляющих бактерий в богатых органическим веществом осадках солёных озёр (рис. 4, d), где так же отлагаются сульфиды железа в результате создания микроорганизмами восстановительной среды (рис. 4, e). Сульфиды, образовавшиеся на стадии осадконакопления, в больших количествах наблюдаются в таких осадочно-метаморфические образования, как чёрные сланцы. Сульфиды, образовавшиеся в результате деятельности микроорганизмов, можно наблюдать так же и в циано-бактериальных сообществах (рис. 4, f), но количество их, как правило, не очень велико.

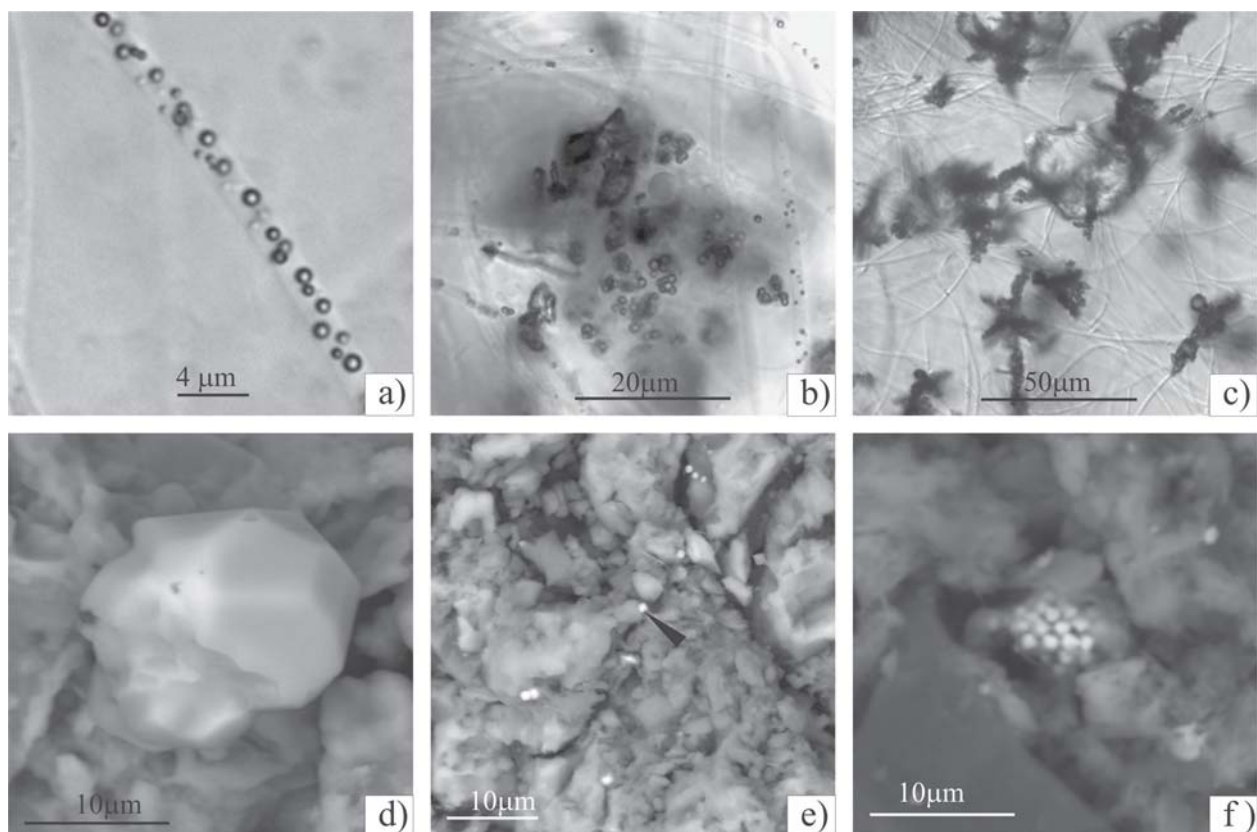


Рис. 4. Самородная сера: среди обрастаний хемолитотрофных сероокисляющих бактерий р. *Thiothrix* (Аллинский источник, Баргузинская долина), (а) шаровидные частицы самородной серы в нитях *Thiothrix* и (б) в пространстве между ними, (с) агрегаты серы; кристалл серы в донном осадке сульфатно-хлоридного озера (Кулундинская степь). Субмикронные выделения сульфида Fe: (е) в донном осадке сульфатно-хлоридного озера (Кулундинская степь); (f) в цианобактериальном сообществе термального источника (Долина Гейзеров). Фото а, б, с — оптический микроскоп, проходящий свет, d, e, f — сканирующий микроскоп

5. Концентрирование элементов, отложение минералов

При рассмотрении образования псевдоморфоз облекания уже было упомянуто об отложении минералов в результате концентрирования отдельных элементов микроорганизмами. Пример отложения фосфата железа и кальция (рис. 3, e и рис. 5, c) на данный момент можно дополнить образованием барита в циано-бактериальном сообществе, развивающемся на выходе парагазовых струй в долине Гей-

зеров (рис. 5, a). И пример, который кажется весьма интересным — концентрирование ртути (до 600 г/т на сухое вещество) микробным сообществом источника Заварзина (кальдера Узон). В углублении на стенках воронки источника отмечены плотные буро-оранжевые органо-минеральные образования. Они составлены тонкими нитчатыми бактериями диаметром 1 мкм и менее, плотно сплетенными и погруженными в слизистый матрикс. Наряду с бактериями заметную долю в этом сообществе составля-

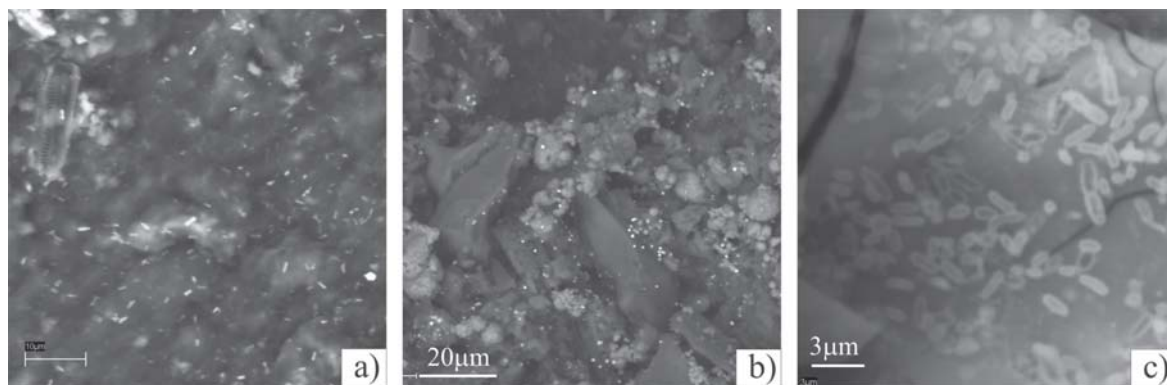


Рис. 5. Концентрирование элементов микробным сообществом и отложение минералов: а — субмикронные удлиненные выделения барита (светлое) в цианобактериальном сообществе, развивающемся на выходе парагазовых струй (Долина гейзеров); б — субмикронные светлые выделения сульфида Hg и шарообразные агрегаты сульфида Fe в придонных плотных буро-оранжевых органо-минеральных образованиях, составленных тонкими нитчатыми бактериями (источник Заварзина, кальдера Узон); в — отложение фосфата Fe и Ca в цианобактериальном сообществе термального источника (Долина Гейзеров).

Фото — сканирующий микроскоп

ют крупные диатомовые водоросли. В микробном сообществе отмечается образование сульфида железа в виде шарообразных выделений и сульфида ртути (рис. 3, б).

Перечисленные минерало-морфологические особенности деятельности микроорганизмов наблюдаются в исследуемых системах как совместно, так и отдельно друг от друга.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00717; Интеграционного проекта СО РАН № 10.

Литература

1. *Борисенко И. М., Замана Л. В.* Минеральные воды Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1978. 162 с.

2. *Брянская А. В., Пестунова О. П., Симонов В. А. и др.* Геохимическая и микробиологическая характеристика содово-соленых экосистем Новосибирской области // Роль микроорганизмов в функционировании живых систем: фундаментальные проблемы и биоинженерные приложения. Новосибирск: СО РАН, 2010. С. 168–175.

3. *Герасименко Л. М.* Алкалофильные оксигенные фотосинтезирующие организмы // Труды Института микробиологии имени С. Н. Виноградского. М.: Наука, 2007. Вып. 14. С. 88–157.

4. *Герасименко Л. М., Орлеанский В. К., Заварзин Г. А.* Геохимическая деятельность водорослей в кальдере Узон // Кальдерные микроорганизмы (отв. ред. Г. А. Заварзин). М.: Наука, 1989. С. 45–71.

5. *Добрецов Н. Л.* О ранних стадиях зарождения и эволюции жизни // Вестник ВОГиС, 2005. Т. 9, № 1. С. 43–54.

6. *Заварзин Г. А.* Становление биосферы // Вестник РАН, 2001. Т. 71. № 11. С. 988–1001.

7. *Заварзин Г. А., Карпов Г. А.* Деятельность микроорганизмов в кальдерах // Кальдерные микроорганизмы (отв. ред. Г. А. Заварзин). М.: Наука, 1989. С. 3–28.

8. *Крылов И. Н., Орлеанский В. К.* Лабораторная модель образования карбонатных корок в водорослево-бактериальных плёнках (искусственные строматолиты и онколиты) // Известковые водоросли и строматолиты, Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1988. С. 4–12.

9. *Лазарева Е. В., Брянская А. В., Жмодик С. М. и др.* Геохимические особенности щелочных гидротерм Баргузинской долины. Минералообразование в цианобактериальных матах. Изотопный состав углерода микробных матов. перераспределение элементов

между минеральной и органической частями микробного мата // Роль микроорганизмов в функционировании живых систем: фундаментальные проблемы и биоинженерные приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. С. 33–44.

10. *Лазарева Е. В., Брянская А. В., Жмодик С. М. и др.* Минералообразование в цианобактериальных матах щелочных гидротерм Баргузинской впадины Байкальской рифтовой зоны // Доклады АН. 2010. Т. 430. № 5. С. 675–680.

11. *Лазарева Е. В., Жмодик С. М., Мельгунов М. С., Петрова И. В.* Перераспределение радионуклидов между микробным матом и травертином Гаргинского горячего источника (Байкальская рифтовая зона) // Доклады АН, 2011 (в печати).

12. *Ломоносов И. С.* Геохимия и формирование гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: «Наука», 1974. 166 с.

13. *Намсараев З. Б., Горленко В. М., Намсараев Б. Б., Бархутова Д. Д.* Микробные сообщества щелочных гидротерм. Новосибирск: СО РАН, 2006. 110 с.

14. *Плюснин А. М., Суздальницкий А. П., Адушинов А. А., Миронов А. Г.* Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. № 4. С. 564–570.

15. *Татаринов А. В., Яловик Л. И., Намсараев З. Б. и др.* Роль бактериальных матов в петрогенезисе и образовании рудных минералов травертинов азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны // Докл. РАН, 2005. Т. 403. № 5. С. 678–681.

16. *Hoover R. B.* Fossils of Cyanobacteria in C11 Carbonaceous Meteorites: Implications to Life on Comets, Europa, and Enceladus // Journal of Cosmology, 2011. V. 13. In Press.

17. *Lazareva E. V., Bryanskaya A. V., Zhmodik S. M. et al.* Elements redistribution between organic and mineral parts of microbial mats: SRXFA research (Baikal Rift Zone) // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. 2009. V. 603 A. P. 137–140.

18. *Stal L. J.* Microbial mats and Stromatolites. The Ecology of Cyanobacteria. Their Diversity in Time and Space. BA Whitton and M Potts (Eds). 2000. P. 61–120.

19. *Vasconcelos C., Warthmann R., McKenzie J. A. et al.* Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? // Sedimentary Geology, 2006. 185. P. 175–183.

20. *Wolfe-Simon F., Blum J. S., Kulp T. R. et al.* A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus // Science, 2010. 2 December.

УЧАСТИЕ МИКРОБИАЛЬНЫХ ОРГАНИЗМОВ В ОБРАЗОВАНИИ ДОЛОМИТОВЫХ ОБСОБЛЕНИЙ ИЗ ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Л. В. Леонова¹, С. П. Главатских¹, А. А. Галеев², Э. А. Королёв²

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; lvleonova@yandex.ru

² Казанский федеральный университет, Казань; akhmet.galeev@ksu.ru

На территории западной части Республики Татарстан в обнажениях правого берега р. Волги вскрыты отложения верхнеказанского подъяруса ($P_2 k_{z2}$), сложенные песчаниками, доломитами, гипсами, реже — глинисто-мергелистыми породами и представляющие собой седиментационный комплекс краевой, осолоняющей части морского бассейна. Вопросы, связанные с происхождением мощных (≈ 30 — 60 м) толщ осадочных доломитов остаются до конца не решенными. В справочной литературе формирование подобных пород трактуется как диагенетическое преобразование известкового ила в условиях повышенной солёности воды экзогенным путём в морях, лагунах и осолоняющихся озёрах [5]. Однако в последнее время среди исследователей становится все больше сторонников микробальной теории образования доломитов [6], чему способствуют находки fossilized цианобактериальных остатков и литифицированных цианобактериальных построек *in situ*.

Так, в районе п. Яшельча на правом берегу р. Волги (≈ 90 км вниз по течению от г. Казань) в одном из прослоев доломитовой пачки обнаружены захороненные в прижизненном положении строматолитовые постройки (рис. 1, а, 2, г) по морфологии идентичные современным (рис. 1, б). Изучение отобранных образцов методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (ДРОН-2.0) показало, что они сложены доломитом, хотя центральная часть может содержать кремневую (халцедоновую) компоненту. Благодаря электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM-6390LV, JEOL; углеродное напыление) в краевой зоне изучаемого строматолита установлены псевдоморфно замещенные доломитом остатки цианобактерий (рис. 2, д, е). На пористой поверхности наблюдаются следы жизнедеятельности их современных аналогов, использовавших литифицированную постройку в качестве субстрата прикрепления во время паводка.

Различить эти органические остатки можно по следующим признакам: современные бактерии нара-

стают на уже сформированные кристаллы (рис. 3, а), а для ископаемых — характерна фоссилизация чехлов с «прорастанием» микрокристаллов доломита насквозь (рис. 2, д, е), также как и для других микрофоссилий (рис. 3, б). Очевидно, что слизистый субстрат ископаемых цианобактерий служил в качестве затравки для кристаллизации новообразующихся частиц, тогда как осадок ещё только формировался, на что указывало отсутствие заполнения полостей между нитями.

Следует отметить, что в изучаемых доломитах ранее были найдены подобные специфичные обособления, среди которых по минеральному составу выделяются доломитовые (рис. 2, а); доломит-кремневые, причем кремневая (халцедоновая) компонента может быть тонко рассеянной, комковато-сгустковой (рис. 2, г) или относительно локализованной в центральной части (рис. 2, ж), кремневые (халцедоновые) и опал-доломитовые (рис. 2, к). Окраска кремневой компоненты серая или черная, обусловлена присутствием пирита (мельниковита), магнетита и маггемита ультрадисперсной- и наноразмерности [3].

Электронно-микроскопические исследования этих объектов показали, что микробальные фоссилии, в целом, встречаются редко (рис. 2, д, е, и, л), однако для кристаллов доломита, слагающих обособления, характерны калиброванность по размеру (рис. 2, б, д, з) и розетковидный или чешуйчатый облик (рис. 2, в). Следует отметить также низкую плотность упаковки минеральных агрегатов изучаемых объектов. Минералы двуокиси кремния чаще всего хлопьевидные (рис. 2, м), реже — глобулярные, в тонкой ассоциации с доломитом, остатки микробиоты в них редки (рис. 2, и).

Морфологическая специфичность этих минеральных агрегатов позволяет предположить их биохомогенный генезис, когда микроорганизмы в процессе активной жизнедеятельности катализируют осаждение тех или иных протоминеральных фаз, изменяя химизм среды. Что касается обнаруженных микрофоссилий, все-таки остается дискуссионным вопрос: имеем ли мы

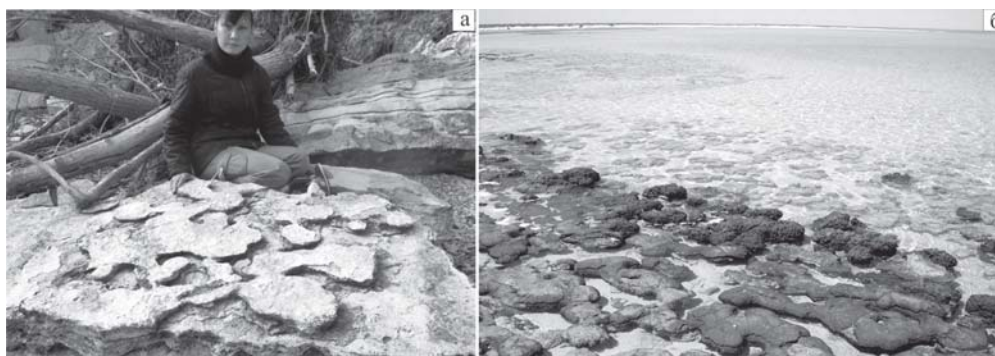


Рис. 1. Строматолитовые постройки: а — из верхнепермских доломитов правого берега реки Волги (п. Яшельча); б — современные строматолиты (Hamelin Pool, Австралия; интернет фоторесурсы)

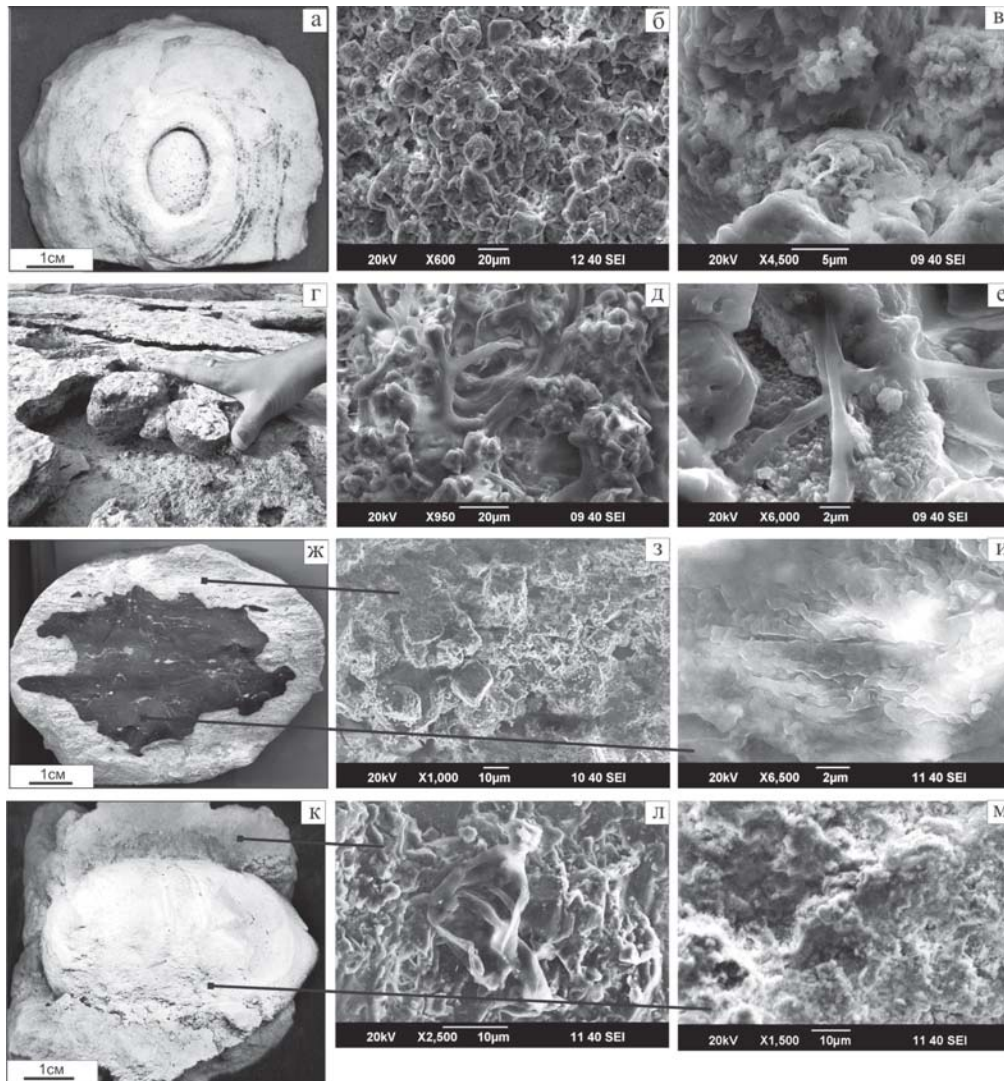


Рис. 2. Образцы рабочей коллекции и их микрофотографии: а — обособление, сложенное доломитом; б — калиброванные по размеру кристаллы доломита; в — розетковидные и чешуйчатые кристаллы доломита; г — ископаемый строматолит; д, е — псевдоморфно замещенные доломитом остатки цианобактерий; ж — шаровидное обособление, сложенное в краевой зоне доломитом и черным кремнем в центральной части; з — доломит, слагающий краевую зону; и — микрофоссилии из кремневой центральной части объекта; к — образование, представленное доломит-опаловой ассоциацией минералов; л — микрофоссилии из доломитов вмещающей породы; м — микроструктура обособления

дело с окаменелыми останками бактерий или внешне похожими минеральными образованиями.

Для решения этих проблем можно использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Дело в том, что при деструкции органических соединений фрагменты аминокислот способны к образованию и стабилизации в молекулярной структуре некомпенсированных связей — свободных радикалов органогенного углерода (Rc-org). Активируя процесс минералообразования, они могут захороняться в минеральных матрицах, сохраняясь в течение длительного геологического времени [1]. Ранее полученные характеристики спектров ЭПР углеродных радикалов для наиболее типичных остатков захороненных ископаемых органических веществ (ОВ) позволяют различать компоненту растительного и животного происхождения [2, 4], а также степень метаморфизованности самого органического вещества [7, 8].

Анализируя данные, полученные при изучении методом ЭПР (ЭПР-ПС100.X с рабочей частотой

9.272 ГГц) обособлений нашей коллекции (табл. 1) можно отметить, что на спектрах ЭПР в области радикалов присутствуют сигналы радиационных центров SO_2^- , SO_3^- (а в халцедоновой компоненте — E'). Само наличие этих дефектов структур указывает на то, что породы не подвергались существенным изменениям со времени их формирования. Сходство радиационных центров в доломитовых матрицах обособлений и вмещающих пород подчеркивает их близкое по времени образование.

Кроме того, для всех проб исследуемых обособлений (в том числе не содержащих микрофоссилий) после лабораторного отжига до $600^\circ C$ на спектрах ЭПР в области радикалов отмечается появление линий Rc-org, типичных для ископаемых остатков животного происхождения ($g = 2.0027$, $\Delta H \approx 1.4 - 1.6$ Гс). Сигналы ЭПР, характерные для метаморфизованного ОВ, видимые в исходных пробах, не наблюдались. Также отсутствуют сигналы, типичные для остатков органических веществ растительного происхождения

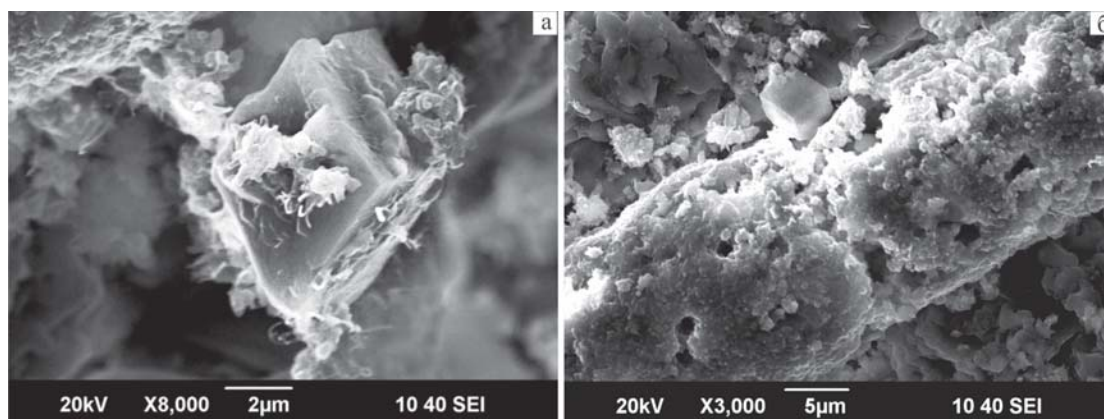


Рис. 3. Остатки микробиоты: а — современные; б — ископаемые

№	Образец	минеральн. состав	наличие микрофоссилий	ЭПР характеристики сигналов в области радикалов				
				радиационные центры		радикалы органического углерода		
				E'	SO ₂ ⁻ , SO ₃ ⁻	Исх.	350° C	600° C
1		доломит	-	-	+	-	-	+
2		доломит	-	-	+	-	-	+
		черный кремнь	+	+	-	-	-	+
3		черный кремнь	-	+	-	-	-	+
4		опал-	-	+	-	-	-	+
		доломит	+	-	+	-	-	+

($g \sim 2.0030 \div 2.0038$ и $\Delta H \sim 4 \div 7$ Гс, максимум активизации — 350 °С).

Поскольку на участках отбора образцов фоссилий макрофауны не установлено, допустимо, что захороненные в матрицах доломитов остатки ОБ обусловлены бактериальной активностью, а сами обособления являются литифицированными бактериальными постройками. Таким образом, использование метода ЭПР позволяют косвенно доказать участие бактерий в процессе образования доломита, кремня, опала и существенно дополнить возможности электронной микроскопии при установлении биоминералов.

Литература

1. Вотяков С. Л., Галеев А. А., Леонова Л. В. и др. ЭПР как метод исследования органической компоненты биогенных карбонатных пород (на примере строматолитсодержащих пород рифея Южного Урала) // Ежегодник-2005, Екатеринбург. 2006. С. 39—47.
2. Леонова Л. В., Королев Э. А., Галеев А. А. Ископаемое органическое вещество окаменелой древесины // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: Материалы Междунар. науч. конференции. Казань. 2005. С. 131.

3. Леонова Л. В., Хузин И. А., Галеев А. А., Королев Э. А. Ультрадисперсные минералы железа в черных гипсах Татарстана // Минералогическая интервенция в микро и наномир: Международной Минералогической семинар. Сыктывкар, 2009. С. 170—173.

4. Муравьев Ф. А. Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов Республики Татарстан. Автореферат на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Казань, 2007. 24 с.

5. Страхов Н. М. О типах и генезисе доломитовых пород (состояние знаний) // Труды Геологического института АН СССР. В. 4. Москва. 1956. 379 с.

6. Кузнецов В. Г. Эволюция карбонатонакопления в истории Земли. М.: ГЕОС, 2003. 259 с.

7. Хасанов Р. Р., Галеев А. А. Эволюция сингенетического органического вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. Т. 150, кн. 3. 2008. С. 152—161.

8. Conard J. E. P. R. in fossil carbonaceous materials. Magnetic Resonance. Introduction (eds: L. Petrakis and J. P. Fraissard) // Hingham: D. Reidel Publishing Company. 1984. P. 441—459.

ИЗОМОРФИЗМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ УЛЬТРАМАФИТОВЫХ И МАФИТОВЫХ ПОРОД

Ф. П. Леснов

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

lesnovfp@list.ru

Изучение закономерностей распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в породообразующих минералах ультрамафитовых и мафитовых пород (оливины, ортопироксены, клинопироксены, плагиоклазы, амфиболы и др.), как и определение механизмов их изоморфного вхождения в их структуру, являются одной из актуальных задач современной геохимии. Ниже рассмотрены некоторые результаты обобщения таких исследований, проводившиеся автором в последние годы. Подавляющая часть использованных анализов РЗЭ в этих минералах выполнена по валовым мономинеральным пробам с использованием методов INAA и RNAA, меньшая часть — методами (LA ICP-MS и др.) [1].

Оливины (Ол) способны накапливать в своей структуре, весьма незначительные количества РЗЭ, прежде всего тяжелых элементов. В их образцах из ультрамафитовых пород была обнаружена обратная корреляционная зависимость между содержанием тяжелых РЗЭ и содержанием форстеритового минерала, а также прямая зависимость между тяжелыми элементами и примесью Са. Для легких элементов такая зависимость не обнаружена. Очевидно, что структура Ол более благоприятна для вхождения тяжелых РЗЭ, чем легких элементов, однако при анализе многих Ол, исключая образцы из лунных пород и метеоритов, обнаруживаются заметные количества легких РЗЭ. По соотношению между содержаниями легких и тяжелых РЗЭ оливины условно разделены на два типа. К первому относятся реже встречающиеся образцы, имеющие почти «плоские» с пологим положительным наклоном спектры. Более распространенный второй тип Ол характеризуется спектрами U-образной формы, что обусловлено их обогащением переменными количествами легких РЗЭ. Исходя из того, что структура Ол неблагоприятна для изоморфного вхождения легких РЗЭ, можно предполагать, что аномально повышенные содержания легких РЗЭ в Ол обусловлены не столько их изоморфной примесью, сколько присутствием в анализируемых пробах минерала некоторых количеств неструктурной примеси РЗЭ, которая сосредоточена в межзерновых и внутризерновых микротрещинах, а также в микро- и нановключениях в процессе инфильтрации эпигенетических флюидов. Особенно отчетливо это проявляется в Ол из ультрамафитовых ксенолитов в щелочных базальтах. С этим предположением согласуются имеющиеся данные о наличии в Ол прямой корреляционной зависимости между легкими РЗЭ и количеством флюидных компонентов. Для дальнейшего изучения изоморфизма РЗЭ в Ол и выяснения его причинно-следственных связей с кристаллохимическими свойствами этого минерала и условиями его

кристаллизации необходимо провести комплекс прецизионных исследований представительных коллекций, как природных, так и синтетических Ол с использованием высокочувствительных методов локального анализа РЗЭ, а также методов электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и других.

Ортопироксены (Опр) также очень бедны РЗЭ, однако их концентрации в целом выше по сравнению с Ол, что связано, как с общим химическим составом и кристаллохимическими свойствами этого минерала, так и условиями его кристаллизации. Согласно имеющимся наблюдениям наиболее вероятным механизмом изоморфного вхождения РЗЭ в структуру Опр является гетеровалентное замещение их ионами одного или нескольких сеткообразующих элементов, среди которых предпочтительным кандидатом, как и в Ол, являются ионы Ca^{2+} , размер радиуса которых (1.12 Å), близок к размерам радиусов ионов PZЭ^{3+} , варьирующим от 1.16 Å — для La^{3+} до 0.977 Å — для Lu^{3+} . Размеры ионных радиусов других сеткообразующих элементов в Опр (Mg^{2+} , Fe^{2+}) выходят за пределы указанного интервала и поэтому он менее благоприятен для подобного замещения. Исходя из общих соображений, предполагается следующая схема изоморфизма в Опр: $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{PZЭ}^{3+} + \text{вакансия}$. При этом из-за появления вакансий физическая прочность структуры Опр должна понижаться, а это, в свою очередь, должно ограничивать изоморфизм РЗЭ при кристаллизации в условиях высоких давлений. Другой причиной ограниченного накопления РЗЭ в Опр, очевидно, была относительно низкая общая концентрация Са в их структуре. В ней, как и в структуре Ол, предпочтительнее накапливались ионы тяжелых РЗЭ, что обусловлено близостью размеров ионных радиусов этих элементов к размеру радиуса ионов Ca^{2+} . Добавим, что во многих Опр, особенно из ультрамафитовых глубинных ксенолитов, обнаруживаются повышенные количества легких РЗЭ, которые находятся в них в форме неструктурной примеси.

Клинопироксены (Кпр) представляют собой важнейший концентратор структурной примеси РЗЭ в ультрамафитовых, мафитовых и других магматических и метаморфических породах. Накопление РЗЭ в клинопироксенах контролировалось разнонаправленным влиянием многих физико-химических факторов, включая состав материнских расплавов, их щелочность и флюидный режим, химический состав Кпр и их кристаллохимические свойства, соотношения размеров ионных радиусов РЗЭ и замещаемых сеткообразующих элементов, температура, давление, а также окислительно-восстановительные условия. Но пока еще нет возможности оценить вклад каждого из этих факторов в конечный результат. При изу-

чении изоморфизма РЗЭ в Кпр необходимо исходить из того, что в их структуре одни и те же сеткообразующие элементы, как и замещающие их ионы РЗЭ, могут занимать несколько позиций. Так, известно, что ионы Ca^{2+} и Na^+ в структуре Кпр локализованы в позиции М2; ионы Mg^{2+} находятся в позициях М2 и М1; ионы Al^{3+} и Fe^{3+} — в позициях М1 и Т, ионы Ti^{4+} — в позиции М1. Кристаллическая структура Кпр исключительно благоприятна для накопления не только РЗЭ, но и многих других несовместимых элементов, поскольку она представляет собой многовариантный набор катионов различного размера и с разными зарядами и способна сравнительно легко трансформироваться, обеспечивая высокую вероятность компенсационных гетеровалентных взаимозамещений ионов различных элементов. Предполагаемые тенденции при изоморфизме РЗЭ в Кпр можно рассматривать, исходя из корреляционных связей, которые выявлены между содержаниями этих примесей и содержаниями сеткообразующих элементов. Некоторые из этих связей были выявлены при статистической обработке созданного нами банка комплексных аналитических данных по Кпр из магматических пород. В результате была обнаружена прямая корреляционная зависимости между содержаниями РЗЭ, с одной стороны, и содержаниями таких сеткообразующих элементов, как Fe, Ti и Na, причем наиболее сильными оказались эти связи для Tm, Yb и Lu. Кроме того, установлены тенденции обратной корреляционной зависимости между Eu и некоторыми другими РЗЭ с содержаниями Mg и Ca, а также прямой зависимости между количеством энстатитового минала ($\text{Mg}\#$) и содержанием Al_2O_3 , с одной стороны, и концентрациями Ce и Yb, с другой. В структуре Кпр, с кристаллохимической точки зрения, наиболее благоприятными для замещения ионами редких земель являются ионы Ca^{2+} . Это замещение могло проходить по той же схеме, что и в случае Опр: $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{PЗЭ}^{3+} + \text{вакансия}$. С учетом указанных выше корреляционных связей между РЗЭ и сеткообразующими элементами в природных кристаллах Кпр, а также исходя из баланса зарядов ионов и размеров их радиусов взаимозамещаемых элементов, можно предполагать и некоторые другие варианты гетеровалентного изоморфизма в этом минерале. В первую очередь относятся такие две схемы, в которых ионы Fe^{3+} и Na^+ могли выполнять функцию компенсаторов заряда: 1) $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$; 2) $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{Na}^+$. Упомянутая выше положительная корреляция между содержаниями Eu и Ti, а также отрицательная корреляция между Eu и Mg допускают возможность реализации изоморфного замещения в Кпр еще по одной схеме: 3) $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$. Предлагаемые схемы изоморфизма РЗЭ в Кпр следует рассматривать лишь в качестве гипотетических, поскольку они требуют подтверждения при спе-

циальных исследованиях. Изучение механизмов накопления РЗЭ в структуре Кпр, как очень распространенного в природе минерала, является одним из важных инструментов реконструкции условий генерации и кристаллизации мантийных и коровых расплавов.

Плаггиоклазы. В плаггиоклазах (Пл) в качестве наиболее благоприятного сеткообразующего элемента, изоморфно замещаемого ионами РЗЭ, также можно рассматривать Са. С учетом подбора оптимальных вариантов сочетания размеров ионных радиусов и балансов зарядов ионов в этом силикате возможна реализация нескольких взаимодополняющих схем изоморфизма: 1) $[2\text{Ca}^{2+}] \rightarrow [\text{La}^{3+} + \text{Na}^+]$; 2) $[3\text{Ca}^{2+}] \rightarrow [\text{La}^{3+} + \text{Na}^+ + \text{Eu}^{2+}]$; 3) $[3\text{Ca}^{2+}] \rightarrow [\text{La}^{3+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Na}^+]$; 4) $[\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}] \rightarrow [\text{PЗЭ}^{3+} + \text{Al}^{3+}]$.

Амфиболы. Многокомпонентная кристаллическая структура амфиболов (Амф), во многом сравнимая со структурой Кпр, также является благоприятной для изоморфного вхождения РЗЭ. Вместе с тем, многокомпонентный и многовариантный химический состав Амф значительно осложняют решение задачи об определении реальных схем такого изоморфизма. В Амф установлены признаки отрицательной корреляции между следующими парами компонентов: La — TiO_2 , Ce — Cr_2O_3 , Sm — MgO. Положительная корреляция выявлена между содержаниями Gd, Nd, Sm и Dy, с одной стороны, и содержанием FeO, с другой. Приведенные примеры корреляционных связей между элементами предполагают наличие соответствующих изоморфных взаимозамещений в реальных кристаллах Амф. По аналогии с другими кальцийсодержащими силикатами предполагается, что и в этом минерале подавляющая часть ионов РЗЭ изоморфно замещает ионы Ca^{2+} , располагаясь в позиции М4. В качестве вероятных схем такого замещения предложены два следующих варианта: 1) $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{вакансия}$; 2) $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{Na}^+$. При этом вторую схему можно считать приоритетной в случае изоморфизма средних РЗЭ, поскольку в этом случае имеются минимальные дисбалансы размеров ионных радиусов в ее левой и правой ее частях.

Еще раз подчеркнем, что представленные выше схемы изоморфизма РЗЭ в породообразующих минералах из ультрамафитовых и мафитовых пород следует рассматривать лишь в качестве более или менее вероятных и, безусловно, требующих тщательной верификации специальными методами.

Работа выполнена при содействии РФФИ (грант № 09-05-00091).

Литература

1. Леснов Ф. П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Главные типы пород. Породообразующие минералы. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2007. 404 с.

ИЗОМОРФИЗМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНАХ И УСЛОВИЯ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ф. П. Леснов

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

lesnovfp@list.ru

Уровень накопления РЗЭ в цирконах (Цр), как и в других минералах, в значительной мере обусловлен их кристаллохимическими свойствами. Близкие размеры ионных радиусов Zr^{4+} и тяжелых РЗЭ являются главным фактором, предопределяющим высокие значения коэффициентов распределения в системе циркон/расплав. Тяжелым РЗЭ присуща наибольшая совместимость с кристаллической структурой Цр, в которой выделяют две основные позиции, потенциально благоприятные для катионного замещения редкими землями: 1) тетрагональная позиция, в которой расположены ионы Si^{4+} ; 2) триангулярная позиция, в которой расположены ионы Zr^{4+} , и которая является наиболее благоприятной для замещения ионами тяжелых РЗЭ. Высокая степень совместимости тяжелых и отчасти средних РЗЭ с кристаллической структурой Цр обусловлена не только близостью размеров радиусов их трехвалентных ионных и ионов-сеткообразователей, но и величиной их зарядов. Трехвалентные ионы РЗЭ, а также Y способны изоморфно замещать в структуре Цр ионы Zr^{4+} при одновременном замещении позиций ионов Si^{4+} ионами P^{5+} , что позволяет предложить следующую схему изоморфизма РЗЭ в этом минерале: $Zr^{4+} + Si^{4+} \leftrightarrow RZ^{3+} + P^{5+}$. Однако такая схема вызывает сомнения в связи с тем, что в природных цирконах количество фосфора обычно намного меньше, чем количество РЗЭ³⁺. Это вынуждает предполагать, что для сохранения баланса зарядов при изоморфном вхождении РЗЭ в структуру Цр должны принимать участие какие-то другие ионы, выполняющие роль компенсаторов заряда и выявленные в Цр. Поэтому было высказано предположение о том, что функцию таких компенсаторов могут выполнять, например, ионы Li^{1+} и Mo^{4+} , на основе чего этими авторами была предложена следующая модель гетеровалентного изоморфизма РЗЭ в Цр: $2Zr^{4+} \leftrightarrow 2(Yb, Lu)^{3+} + R^{2+}(2R^{+}; 0.5R^{4+})$, где R^{2+} — ионы Ti^{2+} , Fe^{2+} , а $2R^{1+}$ и $0.5R^{4+}$ — ионы Li^{+} и Mo^{4+} , присутствие которых в составе цирконов установлено. При изучении условий кристаллизации Цр представляют интерес очень часто наблюдаемые на их спектрах положительные аномалии Се,

а также отрицательные аномалии Eu. Возникновение аномалий этих элементов причинно связано с их валентным состоянием и, соответственно, с размерами радиусов их ионов. Логично допустить, что ионы Zr^{4+} , размер радиуса которых составляет 0.84 \AA , должны предпочтительнее замещаться ионами Ce^{4+} (размер радиуса — 0.970 \AA) по сравнению с более крупными ионами Ce^{3+} (размер радиуса — 1.143 \AA). Указанные различия в свойствах ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} , очевидно, являются определяющим фактором, который обусловил многократное увеличение значений коэффициентов распределения в системе циркон/расплав: от 0.022 — для Ce^{3+} до 718 — для Ce^{4+} . В природных минералах, в том числе в Цр, значения параметра (Ce^{4+}/Ce^{3+}), зависящие от окислительно-восстановительных условий их кристаллизации, могут варьировать в очень широком интервале. При этом повышение степени окисленности среды будет способствовать переходу определенных количеств ионов Ce^{3+} в форму ионов Ce^{4+} , а это, в свою очередь, обусловит увеличение значений параметра (Ce^{4+}/Ce^{3+}). Интенсивные положительные аномалии Се, очень часто наблюдаемые на спектрах Цр, указывают на то, что в их структуре ионы Ce^{4+} преобладают над ионами Ce^{3+} , а это, в свою очередь, свидетельствует о кристаллизации таких Цр при высоких степенях окисленности среды. Справедливость такого вывода подтверждается тем, что, например, в Цр из лунных пород, которые кристаллизовались в заведомо восстановительных условиях, положительные аномалии Се не зафиксированы. В качестве еще одного аргумента в пользу вывода о том, что кристаллизация Цр, имеющих на своих спектрах положительные аномалии Се, протекала в условиях относительно высокой летучести кислорода, следует указать на обычно наблюдаемые на этих же спектрах отрицательные аномалии Eu, которые, будучи показателем пониженных значений параметра (Eu^{2+}/Eu^{3+}), также могут рассматриваться в качестве индикаторов окислительных условий кристаллизации цирконов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-05-00091).

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О КОНЦЕНТРАЦИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ «ДАРЬИНСКОЕ», КАЗАХСТАН (ПО ДАННЫМ МЕТОДА LA ICP-MS)

Ф. П. Леснов, С. М. Черноножкин

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

lesnovfp@list.ru

Редкоземельный состав железных метеоритов, которые являются одним из важнейших источников информации о минеральном, химическом и изотопном составе космического вещества, к настоящему времени исследован еще недостаточно, прежде всего, из-за очень низких концентраций в них этих примесей. До последнего времени такие данные отсутствовали и для железного метеорита «Дарьинское». Этот метеорит, имевший первоначальную массу 11.2 кг, был обнаружен в июле 1984 года на правом берегу реки Урал северо-восточнее села Рубежанское (Казахстан). В 1989 году крупный фрагмент этого метеорита весом 6 кг был доставлен в Институт геологии и геофизики СО АН СССР (г. Новосибирск), где он находится в составе коллекции метеоритов Центрального Сибирского минералогического музея. По имеющимся данным метеорит «Дарьинское» относится к классу паласситовых октаэдритов. Помимо его в коллекцию

музея входят еще 33 метеорита общим весом 120 кг, в том числе «Эльга», «Маслянино», «Табычан», «Новосибирск», «Марковка». Небольшой фрагмент метеорита «Дарьинское» весом в несколько граммов был любезно предоставлен нам директором музея Н. М. Подгорных для исследований.

Предварительно фрагмент метеорита был изучен в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1430VP с целью определения его микроструктуры, а также для анализа на главные компоненты. При этом в нем были идентифицированы различные по микроструктуре и оптическим свойствам участки, отличающиеся по общему химическому составу. Сплав 1-го типа, составляющий основную массу метеорита, состоит из Fe (~ 93 %) и Ni (~ 7 %), что позволило определить его, как камасит. В резко подчиненном количестве представлен

Таблица 1

Общая характеристика сплавов и минеральных выделений в составе железного метеорита «Дарьинское»

Типы сплавов и минеральных выделений	Оптически наблюдаемые особенности сплавов и минеральных выделений	Участки (Уч.), полигоны (Пол.), профили (Проф.) и точки, в которых определялись РЗЭ
1 (сплав 1)	Хорошо отполированная серо-коричневая поверхность; сплав составляет основной объем метеорита	Уч.-1. Пол - 1
		Уч.- 2, Пол.- 3
		Уч.- 4, Пол - 6
2 (сплав 2)	Плохо отполированная (ноздреватая) поверхность. Сплав, слагающий угловатые участки, играет подчиненную роль в составе метеорита	Уч.- 1, Пол- 2
		Уч. - 2, Пол.- 4
3 (сплав 3, прожилки)	Малочисленные короткие и очень узкие прожилки с высокой отражательной способностью, секущие участки сплава 1-го типа	Уч. - 1, Проф. - 1
		Уч. - 2, Проф. - 2
4 (минеральное выделение)	Единичное зерно с высокой отражательной способностью, имеющее нечеткие очертания	Уч. - 3, точка 1
5 (минеральное выделение)	Единичное зерно с низкой отражательной способностью, имеющее четкие очертания	Уч. - 3, точка 2
		Уч. - 5, точка 3
		Уч. - 5, точка 4
		Уч. - 6, точка 6
6 (минеральное выделение)	Единичное зерно с высоко отражательной способностью и четкими очертаниями	Уч. - 5, точка 5
7 (сплав 4)	Участки хорошо отполированной поверхности с золотистым, светло-голубым оттенком	Уч. - 4, полигон 5
8 (минеральное выделение)	Единичное зерно, имеющее золотистый оттенок	Уч. - 6, точка 7
9 (минеральное выделение)	Единичное зерно, обогащенное ЭПГ и Re, имеющее отчетливые очертания	Уч. - 3, точка Г

Таблица 2

**Достигнутые пределы обнаружения
и пределы количественного определения РЗЭ
методом LA ICP-MS, г/т**

Элемент	Пределы обнаружения	Пределы количественного определения
La	0.2	0.6
Ce	0.2	0.5
Pr	0.1	0.2
Nd	0.2	0.7
Sm	0.6	2.0
Eu	0.3	1.2
Gd	0.6	2.1
Tb	0.2	0.5
Dy	0.2	0.8
Ho	0.05	0.2
Er	0.9	3
Tm	0.3	1
Yb	0.7	2
Lu	0.07	0.2

Примечание. Указанные пределы рассчитаны, исходя из флуктуаций фонового уровня (3σ и 10σ критерий, соответственно).

сплав 2-го типа, также наблюдаемый в виде хорошо отполированных полигональных участков, имеющих состав ~ 81 % Fe и 19 % Ni, что позволяет отнести его к плэсситу. Близкий состав имеют хорошо отполированные узкие (3–5 мкм) каймы, расположенные на границе участков сплава 1-го типа и включенных в них угловатых участков железоникелевого сплава, отнесенного к 3-му типу. Этот сплав состоит из Fe (61.7–67.3 %), Ni (0.8–38.3 %), Cl (1.2–2.1 %) и O (0–35.3 %). Сплав 4-го типа, наблюдаемый в виде единичных удлиненных (30–40 мкм) включений с прямоугольными сечениями, состоит из Fe (48–52 %), Ni (32–36 %) и P (15–16 %), что позволило определить его, как железоникелевый фосфид — шрейберзит. Сплав 5-го типа неизвестного состава представлен очень тонкими (~ 2–6 мкм) прожилками протяженностью 100–200 мкм, имеющими более интенсивную отражательную способность по сравнению со всеми остальными сплавами (табл. 1).

Затем данный фрагмент метеорита был изучен в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН методом LA ICP-MS с целью определения его редкоземельного состава. Измерения выполнялись на масс-спектрометре ELEMENT фирмы Finnigan Mat, а также Nd: YAG-приставки для лазерной абляции (модель UP-213, длина волны 213 нм, производство New Wave Research). В табл. 2 приведены *пределы обнаружения* и *пределы количественного определения* каждого из элементов, которые были достигнуты на этом приборе при локальном анализе участков метеорита размером 80–200 мкм.

В табл. 3 приведены результаты выполненных на нескольких участках фрагмента метеорита опреде-

Таблица 3

Содержание редкоземельных элементов в сплавах из железного метеорита «Дарьинское», г/т

	Участок 2	Участок 3		Участок 5			Участок 6
	Проф-2	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6
	Сплав 3	Сплав-4	Сплав-5	Сплав 5	Сплав 6	Сплав 5	Сплав 8
La	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Ce	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Pr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nd	0.2	0.2	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	0.2
Sm	<0.6	<0.6	<0.6	0.7	<0.6	<0.6	<0.6
Eu	<0.3	<0.3	<0.3	0.6	<0.3	0.5	0.4
Gd	<0.6	<0.6	0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
Tb	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Dy	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Ho	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Er	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
Tm	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Yb	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7
Lu	<0.07	<0.07	<0.07	0.1	0.08	<0.07	<0.07

Примечание. Участки 2, 3, 5, 6 — нумерация отдельных пунктов в пределах фрагмента метеорита, в которых выполнены измерения. Проф-2 — анализы, выполненные при сканировании вдоль линий. Точка 1... Точка 6 — анализы, выполненные в локальных точках. Жирным шрифтом указаны концентрации элементов, полученные с погрешностью более 33 %.

лений содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в слагающих его сплавах и минеральных выделениях. Приведенные в таблице значения указаны только для тех случаев, когда концентрации хотя бы одного элемента оказывались выше предела его обнаружения. Можно видеть, что все полученные значения концентраций элементов не достигли пределов количественного определения РЗЭ. Эти свидетель-

ствует о том, что данный железный метеорит характеризуется предельно низкими содержаниями всех элементов. Можно, однако, предполагать, что в этом метеорите такие элементы, как Nd, Sm, Eu, Gd и Lu, представлены в несколько больших количествах, чем все остальные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-05-00091).

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ВЕЩЕСТВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЕТРОФУЛЬГУРИТА

А. Ю. Лысюк

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

andra227@yandex.ru

Петрофульгуриты, являются следствием разряда молний на обнаженную скальную поверхность твердых горных пород и встречаются в виде корок на их поверхности или сферических стекловых капель, в результате их образования происходит переплавление и частичная дифференциация веществ пород мишени.

Скопление петрофульгуритов было обнаружено на окраине города на одной из сопкок между двумя опорами высоковольтной линии. Под ней на земле остался вытянутый параллельно ЛЭП обрывок старого провода и бухта алюминиевого провода, которые и испытали удары молний. Алюминиевая бухта частично переплавилась, из-под нее вытек «язык» металла, застывший в виде «лепешки». Вокруг обрывка провода образовалось несколько неглубоких кратеров и ореол фульгуритовых корок, покрывающих габбро-долерит, каплевидных образований и шариков (см. рисунок), представленных черным стеклом, с коричнево-бурым оттенком в тонких просвечивающихся осколках.

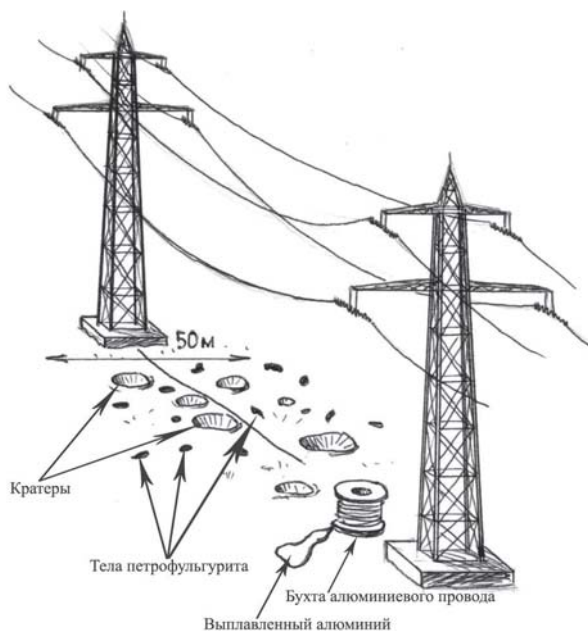


Схема места формирования петрофульгурита

Материал петрофульгурита представлен практически полностью стеклом коричнево-бурого цвета с отчетливой флюидальной текстурой и высокой пористостью с размером пор правильной сферической формы от видимых простым глазом (см и даже более) до ультрамикроскопических. По стенкам пор под микроскопом иногда обнаруживаются тонкие оторочки бесцветного не определенного минерала с показателем преломления выше канадского бальзама. Встречаются редкие включения магнетита в виде нитевидных и дендритовых образований.

Гомогенность фульгуритового стекла подтверждается и электронномикроскопическим исследованием на растровом микроскопе, хотя при высоких увеличениях улавливаются трудно расшифровываемые наноразмерные структурные обособления. Определяющей облик фульгуритового стекла на всех масштабных уровнях является нанопористость.

Реликтовые включения из материала мишени представлены наиболее тугоплавкими минералами: титаномагнетитом с сагенитовой структурой распада, ильменитом. Некоторые включения оплавлены и частично перекристаллизованы. К новообразованным можно отнести некоторые включения магнетита, сферические включения железо-никелевого сплава, иногда с медью, а также сферические капли высококремнеземистого стекла, вплоть до почти чистого кремнезема.

Особый интерес представляет геохимический баланс компонентов в процессе электроатмогенного разрушения исходной породы и формирования петрофульгурита. Основу для него представляют результаты рентгенофлуоресцентного (ИГ Коми НЦ УрО РАН) и нейтронно-активационного (ГЕОХИ РАН) анализов габбро-долерита мишени, корок и капель фульгурита (табл. 1, 2).

Сравнительный анализ химических составов показывает, что содержание элементов в исходном габбро-долерите и продуктах его электроатмогенного преобразования в целом различается незначительно, что отмечалось и предшествующими исследователями [1], но определенные тенденции в дифференциации вещества проявляются. Так, в фульгурите по

Таблица 1

**Состав исходной породы и петрофульгурита по данным
приближенно-количественного рентгенофлуоресцентного анализа**

Компоненты	Содержание компонентов в %		
	Габбро-долерит	Фульгурит, корки	Фульгурит, капли
SiO ₂	51.2	54.8	54.7
TiO ₂	1.7	2.0	2.1
Al ₂ O ₃	16.8	14.3	13.9
Fe ₂ O ₃ общ.	16.0	14.6	15.7
MnO	0.2	0.2	0.2
MgO	4.9	5.3	4.6
CaO	8.3	7.8	7.9
K ₂ O	0.6	0.8	0.8
P ₂ O ₅	0.2	0.09	0.1
SrO	0.04	0.04	0.03
ZrO ₂	0.02	0.02	0.03
Сумма	100.00	100.00	100.00

Примечание. Без учета потерь при прокаливании и Na₂O (аналитик С. Т. Неверов)

Таблица 2

Результаты нейтронного активационного анализа габбро-долерита и фульгурита

Образец	Содержание элементов													
	La ppm	Ce ppm	Pr* ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd* ppm	Tb ppm	Dy* ppm	Ho* ppm	Er* ppm	Tm* ppm	Yb ppm	Lu ppm
Габбро-долерит	8.43	21.0	3.02	14.6	4.82	1.4	6.13	0.95	5.42	1.2	3.27	0.47	2.54	0.42
Фульгурит, корки	17.7	35.6	4.48	19.9	5.35	1.71	6.23	0.93	5.21	1.14	3.01	0.44	2.13	0.36
Фульгурит, капли	14.6	32.1	4.0	18.2	5.05	0.59	6.4	0.96	5.32	1.19	3.08	0.44	2.26	0.37

Продолжение таблицы 2

Образец	Содержание элементов												
	Na %	K %	Rb ppm	Cs ppm	Ca %	Sr ppm	Ba ppm	Sc ppm	Cr ppm	Fe %	Cj ppm	Ni ppm	
Габбро-долерит	1.51			0.85	4.79	270	985	43.7	149.8	10.3	55.8	280	
Фульгурит, корки	1.59				4.23	640	165	41.8	128.2	10.1	48.3		
Фульгурит, капли	1.54	4.06	52.2	6.65	5.0	82	580	40.5	117.6	8.63	48.8	200	

Продолжение таблицы 2

Образец	Содержание элементов											
	Se ppm	As ppm	Sb ppm	Th ppm	U ppm	Br ppm	Hf ppm	Ta ppm	Zr ppm	Au ppm	Ag ppm	
Габбро-долерит	0.96	6.37	1.07	0.44	2.4	0.73	3.66	0.44	5			
Фульгурит, корки	3.52	5.67	0.62	3.1	4.35	1.76	4.25		24	0.041	19.9	
Фульгурит, капли		3.82	0.64	0.58	1.96	1.16	2.21		30	0.014		

сравнению с габбро-долеритом уменьшается содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , P_2O_5 , но увеличивается SiO_2 , TiO_2 . Из примесных элементов в фульгурите незначительно накапливаются элементы-гидролизаты La, Ce, Nd, Zr, а также Br. Выносятся Ba, As, Sb, Cr, Ni. Разная тенденция характерна для Sr, Eu, Se, Th и U. Так, стронций и европий накапливаются в массивном фульгурите, но вносятся из капель стекла. Селен, торий и уран также накапливаются в фульгурите, но содержания их в стекле остаются практически без изменения. Наконец, цезий резко накапливается в стекле (что известно и для вулканических стекол).

Я. Э. Юдович и М. П. Кетрис по нашей просьбе исследовали поведение редких земель при фульгуритизации. Они вычислили коэффициенты аномальности для церия и европия, определяемые как отношение нормированных по хондриту содержаний Ce_N и Eu_N к их «теоретическим» интерполированным содержаниям Ce_N^* и Eu_N^* : $A(Ce) = Ce_N / Ce_N^*$, $A(Eu) = Eu_N / Eu_N^*$. Величины Ce_N^* и Eu_N^* рассчитывались по формулам интерполяции: $Ce_N^* = 2/3 La_N + 1/3 Nd_N$; $Eu_N^* = 2/3 Sm_N + 1/3 Tb_N$.

Анализ показал, что цифры аномалии церия $A(Ce) = Ce_N / Ce_N^*$ образуют ряд:

1.56 (исходная порода) \Rightarrow 0.55 (фульгурит) \Rightarrow 0.60 (стекло),

то есть термально-ударное изменение габбро-долерита превращает «положительную» аномалию церия в «отрицательную».

Цифры аномалии европия $A(Eu) = Eu_N / Eu_N^*$ образуют ряд:

0.78 (исходная порода) \Rightarrow 0.89 (фульгурит) \Rightarrow 0.32 (стекло).

Поведение европиевой аномалии повторяет дифференцированное распределение самого европия: прирост его содержания в фульгурите сопровождается увеличением аномалии, а убывание содержания Eu в стекле — уменьшением аномалии, она становится более ярко выраженной «отрицательной».

Установленные тенденции изменения состава норильского габбро-диорита в результате атмосферных электроразрядов на их поверхность характеризуются мгновенным локальным воздействием сверхвысоких температур и давлений [6], связаны с прохождением мишенью газовой стадии и объясняются дегазацией, последовательно-избирательным плавлением породы и несколько различающимися условиями застывания расплава стекол на скальной поверхности и в разбрасываемых каплях. Процессы фульгуритообразования сопровождаются восстановлением всех фаз до предельно восстановленного состояния. Подобные явления характерны для других импактных процессов [2—5].

Исследования проводились в рамках программ Президиума РАН №16 (09-П-5-1020) и НШ-7198.2010.5

Литература

1. Аблесимов Н. Е., Цюруна А. И., Лунатов В. Г. Фазовые и элементные отношения при образовании фульгурита по базальту // Доклады АН СССР. 1986. Т. 290, № 6. С. 1454—1458.
2. Лысюк А. Ю. Фульгуриты пустыни Сонора (Мексика) и Нигозера (Карелия, Россия) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Сыктывкар: Геопринт, 2002. Т. 11. С. 102—104.
3. Лысюк А. Ю. Фульгуриты и их роль в формировании минералогического облика литосферы // Теория, история, философия минералогии: Материалы Международного минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 51—53.
4. Лысюк А. Ю., Лютов В. П., Филиппов В. Н. Микроструктура импактных стекол // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 438—457.
5. Лысюк А. Ю., Юргенсон Г. А., Юшкин Н. П. Новый тип геологических объектов — фитофульгуриты // ДАН, 2006. Т. 411, № 4. С. 510—513.
6. Rakov V. A., Uman M. A Lighting: Physics and Effects. Cambridge University Press, 2003.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ АГРЕГАТОВ

Г. Н. Лысюк

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

cryst@geo.komisc.ru

Роль биогенного фактора в процессе минералообразования в последнее время широко обсуждается с различных позиций. Микроорганизмы рассматриваются, во-первых, как «накопители» элементов, необходимых для формирования ряда минералов в определенных условиях, во-вторых, изучается их воздействие на вещество минералов в результате образования биопленок на поверхности последних, в-третьих, микроорганизмы сами формируют некоторые минералы в процессе своей жизнедеятельности. Не вызывает сомнений и существенное влияние микроорганизмов на процессы выветривания

Оксиды марганца — это одни из наиболее распространенных и важных в практическом значении объектов, в образовании и трансформации которых активную роль играют микроорганизмы. Характерной особенностью последних является совместное присутствие как хорошо окристаллизованных разновидностей, так и тонкодисперсных фаз с крайне низкой степенью упорядоченности, что до сих пор не нашло достаточно строгого научного объяснения. Мы попытались рассмотреть формирование рентгеноаморфных наноразмерных оксидов марганца с позиций биогенного минералообразования.

Наиболее широкое распространение тонкодисперсные оксиды марганца имеют в океанических железомарганцевых конкрециях и корках выветривания. Объектами наших исследований были рудные наноразмерные фазы пелагических железомарганцевых конкреций Тихого океана и марганценосных корок выветривания Среднего Тимана (Ворыквинская площадь).

Влияние биогенного фактора на образование и рост железомарганцевых конкреций обсуждается с различных позиций с момента их открытия экспедицией на судне Челленджер в 1873—1876 годах по настоящее время и в принципе, не у кого не вызывает сомнения. Меняются лишь представления степени важности и форме этого участия.

Первый исследователь конкреций К. Томсон считал, что марганец при формировании конкреций освобождался в результате разрушения органических тел и раковин. Идею биогенного происхождения конкреций развил Д. Бьюкенен. По его мнению разложение органических остатков под действием сульфатов морской воды приводило к генерированию сульфидов железа и марганца, которые затем под действием кислорода воды окислялись, образуя желваки или корки окислов железа и марганца. Бьюкенен же предполагал взаимосвязь образования конкреций с деятельностью аннелид (кольчатых червей), обитающих в иле. Позже, на основании данных экспедиции на судне Вальдивия (1898—1899) Д. Меррей высказал предположение об участии бактерий в образовании конкреций. Взгляды на конкрецию как биогенное

образование в ходе дальнейших работ поддержал К. Корренс, предположивший биологическую экстракцию марганца и последующий его переход в четырехвалентную форму.

В настоящее время все эти взгляды развиты и дополнены в той или иной степени и биогенный фактор рассматривается в различных аспектах: как источник ядер конкреций, как поставщик элементов для роста конкреций и т. д., вплоть до представлений о том, что сами конкреции являются организмами типа строматолитов.

Самым очевидным участием биогенных образований в формировании конкреций является их использование в качестве ядер. Это настолько широко распространенный процесс, что среди основных морфологических типов выделяется отдельный биоморфный тип, в который объединяются конкреции, образующие инкрустации по экскрементам и ходам червей илоедов, а так же наросты на зубах рыб, ушных раковинах и слуховых косточках китов. С червями-илоедами ряд исследователей связывают и накопление конкреций в результате их деятельности и выталкивания на поверхность осадков. Однако большинство исследователей связывает локализацию конкреций на поверхности осадков-вода существованием двойного электрического слоя, особенно проявляющегося на выступающих обломках.

Находки остатков микрофлоры, имеющие сплошную локализацию, свидетельствуют об активном участии микробиологических процессов в формировании железомарганцевых конкреций. В пределах барьера суша-море материал начинает поглощаться живыми организмами. В результате формируются металлоорганические комплексы, которые представляют собой широко распространенную форму нахождения в океанской воде железа, меди и цинка. Несколькими обособленными местами занимает марганец, образующий чаще неорганические растворимые соединения. На уровне критического карбоната накопления весь объем накопленных микроэлементов переходит в растворенное состояние. В этой области полностью разрушаются структуры организмов, рассматриваемых как аккумуляторы и транспортеры микроэлементов от мест их поставки в океан к участкам формирования железомарганцевых конкреций.

Некоторая часть мягкого органического вещества достигает дна, попадая в самые верхние слои осадка, где происходит его окисление. Это приводит к понижению окислительно-восстановительного потенциала среды, что в свою очередь ведет к диагенетическому перераспределению марганца и формированию марганцевых минералов (тодорокита).

Бактерии играют определенную роль в образовании основных минералов конкреций. Например, по данным Чухрова Ф. В. с соавторами [1] образование вер-

надита возможно лишь при быстром окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} . Абиогенное окисление атмосферным кислородом воды, которое протекает очень медленно, не приводит к возникновению вернадита. Его выделение становится возможным лишь в результате каталитического окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} бактериями.

Микроорганизмы могут жить на поверхности конкреций и создавать суперструктуру, накапливая окислы железа и марганца. Отмечено, что слои конкреций с многочисленными органическими остатками растут гораздо быстрее [2].

Как указывалось выше, для тонкодисперсных оксидов марганца (асболан, тодорокит, бузерит, бернесит, вернадит и др.) характерны процессы фазовых трансформаций, наблюдающиеся как в природе, так и при экспериментальных исследованиях. В большинстве случаев структурные преобразования протекают при незначительных изменениях физико-химических параметров среды. Этому способствует однотипная структурная основа оксидов марганца (совокупность октаэдрических Mn^{4+} -слоев). Трансформации в пределах одного или близких структурных типов (слоистый или псевдослоистый тип) осуществляются при удалении межслоевой воды в результате старения вещества или повышения температуры. Однако, в природе наблюдаются структурные трансформации и между оксидами марганца существенно различных структурных типов. Примером служит замещение тодорокита, относящегося к туннельному структурному типу вернадитом (слоистый структурный тип) в океанических железомарганцевых конкрециях. Такое замещение требует значительной структурной перестройки и его невозможно представить в виде твердофазовой реакции. Этот процесс должен проходить через стадию растворения тодорокита, что трудно осуществить чисто химическим путем. Однако, вполне вероятно биогенное замещение, т.е. участие микроорганизмов в данном преобразовании [3].

Вернадит может образовываться и путем структурной трансформации тодорокита при участии микроорганизмов. Экспериментально такое замещение было осуществлено Г. А. Дубининой с использованием марганцеоокисляющего микроорганизма *Metallogenium* [4]. Тодорокит обрабатывался средой с данным микроорганизмом и аспорогенным грибом *Mycelium Sterilium*. Состав питательной среды: вода дистиллированная — 1000 мл, крахмал гидролизованный — 0.01 %, опыты проводились в колбах по 0.5 л, в каждую из которых вносили по 100 мл среды и по 200 мг тодорокита (температура 28 °С), в условиях статического культивирования микроорганизмов и на качалках для создания оптимального для биогенной кристаллизации вернадита режима снабжения кислородом. Срок экспозиции 3—10 суток. В конце опытов осадок или наросты на стенках колбы были сконцентрированы фильтрованием, отмыты дистиллированной водой и высушены на воздухе. Изучение осадков с помощью аналитической электронной микроскопии показало присутствие достаточно хорошо окристаллизованного вернадита в осадках начиная с экспозиции 3 суток. Проведенные опыты указывают на легкость замещения тодорокита вернадитом и убе-

дительно свидетельствуют о биогенном характере этого процесса. Следует подчеркнуть, что природный вернадит, сформированный за счет тодорокита, не содержит железа, в отличие от вернадитов гипергенных корок и конкреций.

В исследованных нами при помощи электронного сканирующего микроскопа образцах железомарганцевых конкреций были обнаружены все вышеперечисленные проявления биогенного фактора. Во-первых, во внутренних зонах конкреций нами были обнаружены в больших количествах остатки планктонных организмов, при этом, довольно часто наблюдается замещение таких остатков оксидами марганца в виде покрывающих их пленок.

В железомарганцевых конкрециях одной из наиболее распространенных минеральных фаз являются рентгеноаморфные фазы оксидов марганца. Электронно-микроскопические исследования показали, что данные фазы представляют собой минерализованный гликокаликс. Экспериментальные исследования по высокотемпературным фазовым трансформациям позволили нам диагностировать данную фазу как тодорокит, а анализ электронно-микроскопических снимков позволяет связать его происхождение с деятельностью бактерий.

Еще одним проявлением бактериального фактора в процессе роста конкреций и формировании марганцевых тонкодисперсных минералов является обнаруженное нами наличие цианобактериального мата в межслоевом пространстве конкреций. Состав цианобактериального мата (в %): MnO — 48.35; Fe_2O_3 — 6.23; MgO — 8.67; Al_2O_3 — 5.05; SiO_2 — 4.45; NiO — 3.63; Na_2O — 2.30; CuO — 2.19; CaO — 1.31; K_2O — 0.68.

Электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций. Такие биопленки сложены бактериями веретенообразных, палочковидных, кокковидных форм и нитчатых чехлами бактерий. Состав бактериальной массы составляет (в %): MnO — 28.34; Fe_2O_3 — 17.14; SiO_2 — 7.11; CaO — 2.41; TiO_2 — 1.90; Na_2O — 1.74; Al_2O_3 — 1.73; MgO — 1.30; P_2O_5 — 1.25; SO_3 — 1.25; CoO — 0.68; NiO — 0.53; K_2O — 0.50. Таким образом, состав цианобактерий и массы, слагающей биопленки, соответствует оксидам марганца.

На поверхности конкреций также обнаружено наличие большого количества различного вида бактериальных форм, что свидетельствует об их участии в современном процессе минералообразования на дне океана.

О существенном влиянии биогенного фактора в процессе формирования железомарганцевых конкреций свидетельствуют многочисленные находки тонкодисперсных самородных металлов. Сульфидные минералы в конкрециях (пирит, халькопирит, пирротин, троилит, ковеллин, борнит) обычно ассоциируют с органическими остатками и формируются в результате возникновения восстановительных микроочагов, обусловленных бактериальной деятельностью. С биохимическими процессами преобразования органического вещества связывается и наличие ми-

нералов никеля в конкрециях (тэнит, бунзенин, никелин, виоларит).

В рудных зонах железомарганцевых конкреций, а также в марганценосных корах выветривания нами были обнаружены включения самородных металлов. В образцах конкреций, наиболее распространенными являются включения медно-красных и латунно-желтых металлических образований в виде пластинок, чешуек, дендритов, диагностируемых нами по результатам микронзондовых исследований как самородная медь и интерметаллические соединения меди и цинка (латунно-желтые зерна). Реже встречаются соединения железа с медью и чистое железо. Помимо этого, были обнаружены единичные зерна самородного алюминия и цинка.

Марганцевые руды Светлинской площади Среднего Тимана связаны с корами выветривания девон-палеогенового возраста, развитыми по карбонатным породам рифейского субстрата. Верхняя зона коры выветривания представлена пластами пестроцветных каолиновых глин мощностью до 30 м. Глинистая масса умеренно жирная, пластичная, плотная с чередованием тонких прослоев (1—5 мм) серого, зеленовато-серого, желтовато-коричневого, голубого цвета. Содержание MnO в таких прослоях составляет 0.97—3.68 %. Начиная с глубины 21 м появляются включения обогащенным марганцем пород. Марганцевистые включения встречаются в виде темно-бурых до черного цвета диаметром 3—5 см, линз и слоев мощностью до 20 см. Содержание MnO в таких зонах достигает 9.82 %. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что эти марганецсодержащие фазы рентгеноаморфны (типа вад-псиломелан).

Рядом скважин в верхней части коры выветривания вскрываются пласты шоколадно-коричневых до черных глин. По данным рентгенолюминесцентного анализа максимальное содержание марганца в них составляет 14.53 %. В шоколадных глинах довольно часто встречаются обломки массивных, хорошо окристаллизованных черных марганцевых руд. Размер обломков колеблется от 1.5 до 7.5 см. Шоколадные глины, по рентгеновским данным, сложены рентгеноаморфными фазами. Из кристаллических фаз марганца определены (в незначительном количестве) романешит и пиролюзит. Обломки массивных руд имеют гетит-пиролюзитовый минеральный состав.

С возрастанием глубины глинистая пачка переходит в более плотные и темноокрашенные породы (в основном бурого и серо-коричневого цвета) сиаллитового состава. Эта зона отличается включениями большого количества каменистого железистого щебня, содержание которого в породе может достигать 40—60 %. В виде включений встречаются также обломки доломита размером 10—12 см. В сиаллитовой зоне существенно возрастает концентрация марганецсодержащих включений и прослоев. Чаше обогащенные марганцем породы образуют линзы мощностью до 20—30 см. Пограничная область между марганцевыми линзами и сиаллитом выполнена темно-бурыми суглинками с содержанием MnO порядка 9 %. Содержание MnO в самих линзах достигает 20.5 %. По данным дифрактометрического анализа основным

минералом — концентратом марганца является романешит, а так же, в подчиненном количестве, рентгеноаморфные фазы (на их присутствие в исследуемых образцах указывает наличие высокого аморфного фона на дифрактограммах).

Электронно-микроскопическими исследованиями были обнаружены наноразмерные марганцевые фазы. Анализ внешней формы и химического состава этих фаз позволил произвести их идентификацию и рассчитать химические формулы. В результате были выделены как мономинеральные микро- и наноразмерные фазы, так фазы, составляющие твердые растворы. Во-первых, в алюмосиликатной массе хорошо выделяются моноклинные зерна манганита ($Mn_{0.99}Ca_{0.01}O_{OH}$) с грубой отдельностью. Размер зерен составляет 10—25 мкм. Широко распространены кристаллики четкой кубической огранки размером до 5 мкм. Расчет состава показал, что данные кубические образования представляют собой твердый раствор гаусманит-якобсит $Mn(Mn_{1.82}Fe_{0.18})_2O_4$.

Нами были обнаружены марганецсодержащие фазы, представляющие собой твердый раствор фаялит-кнехтит-гетит с примесью романешита $0.99(Mn_{0.99}Fe_{0.1})O_{OH} + 0.01BaMn_5O_{10}$. Данная встречается в двух видах — в виде чешуйчатых выделений и зерен гексагональной формы. Изучение распределения в продольном сечении гексагональных зерен показало, что их центральные части обогащены железом, а в краевых зонах концентрируются марганец и кальций. Такие зерна находятся в окружении наноразмерных волокнистых оксидов марганца, внешний вид которых свидетельствует об их биогенном происхождении.

Об активном участии микроорганизмов в формировании оксидов марганца континентальных отложений свидетельствуют электронно-микроскопические исследования широко распространенных почковидных агрегатов марганца. Нами исследовался характер внешней (выпуклой), внутренней (вогнутой) частей поверхности агрегата, а также его поперечного среза. Анализ электронно-микроскопических снимков показал, что выпуклые поверхности «почек» имеют микроглобулярную структуру с размером микроглобул порядка 0.5 мкм. Каждая микроглобула данной структуры сложена отдельными овальными образованиями, размер которых, по данным анализа электронно-микроскопических снимков и атомно-силовой микроскопии, находится в пределах 100—200 нм. Состав микроглобул (%): MnO — 75.66; SiO₂ — 2.17; Al₂O₃ — 1.69; Fe₂O₃ — 0.62; MgO — 0.55; CaO — 0.52; K₂O — 0.51. Расчет состава позволил определить фазу, слагающую микроглобулы, как вернадит $(Mn_{0.91}Fe_{0.01}Mg_{0.01}Ca_{0.01}K_{0.01}Al_{0.02}Si_{0.03})O_2 \cdot nH_2O$. Поверхность вогнутой части «почки» полностью заполнена fossilized цианобактериальным матом. Состав бактериальной массы (%): MnO — 72.72; CaO — 0.50; Al₂O₃ — 0.37; K₂O — 0.35; SiO₂ — 0.34. По расчету состава минеральная масса диагностируется нами как пиролюзит $(Mn_{0.97}Ca_{0.01}K_{0.01}Al_{0.01})O_2$. Применение метода атомно-силовой микроскопии позволило определить размеры отдельных клеток цианобактерий, которые составляют около 200 нм в длину и порядка 70 нм

в диаметре. Поверхность поперечного среза «почки» представляет собой чередование микроглобулярных слоев со слоями, выполненными цианобактериями. Такой характер внутренней структуры агрегата, на наш взгляд, убедительно свидетельствует о биогенной природе его формирования. Биогенный фактор объясняет и тонкодисперсность оксидов марганца данного типа, что выражается в очень слабой его окристаллизованности, вплоть до полной рентгеноаморфности.

Наноразмерность оксидов марганца может быть связана и с тем, что они являются продуктом жизнедеятельности цианобактерий, которые образуют вокруг себя чехлы из обогащенных марганцем компонентов. При этом наноструктуры оксидов марганца представляют собой волокнистые агрегаты. Состав чехла, по данным микронзондового анализа (%): MnO — 82.98; MgO — 4.16; Fe₂O₃ — 1.53; CaO — 0.13.

В марганцевых рудах кор выветривания Среднего Тимана было обнаружено большое количество зерен монацита, которые представляют собой светлые образования округлой и неправильной формы. Размеры монацитов в среднем не более 8 мкм. Микронзондовый анализ выявил некоторые различия в их составе. Ряд зерен отличаются присутствием Sm и Th и имеют формулу (La_{0.27} Ce_{0.42} Pr_{0.03} Nd_{0.12} Sm_{0.02} Th_{0.03})_{0.99} [P_{1.06} O₄], основная же масса выделенных зерен соответствует составу (La_{0.24} Ce_{0.49} Pr_{0.05} Nd_{0.07})_{0.85} [P_{1.04} O₄].

В марганценосных корах выветривания в массе рентгеноаморфных оксидов марганца обычным является наличие включений металлического железа в виде пленочек размером от 10 до 20 мкм. Нами были обнаружены несколько зерен соединения Ni и As,

размер которых не превышает 300 нм и которые мы, по результатам микронзондовых исследований (состав в %: Mn — 32.12; Fe — 38.46; Ni — 19.02; As — 8.92; Si — 0.58; Ca — 0.39) диагностируем как орселит. Следует отметить, что данные включения располагаются исключительно внутри микрозерен окристаллизованных оксидов марганца и железа (состав в %: MnO — 35.93; Fe₂O₃ — 43.45; V₂O₅ — 3.91; TiO₂ — 1.81; CaO — 0.96; SiO₂ — 0.56; Al₂O₃ — 0.51) размером порядка 10 мкм, окруженных рентгеноаморфными оксидными марганцевыми соединениями волокнистой наноструктуры. Формирование самородных металлов в данном случае может быть объяснено скоплениями органического вещества, в результате которого образуются микроскопические очаги с резко восстановительными условиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН №17 09-П-5-1022, НШ — 7198.2010.5

Литература

1. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С. и др. О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 5—19.
2. Harada K., Nishida S. Biochronology of some Pacific ferromanganese nodules and their growth mechanism // La genese de nodules de manganese. CNRS, 1979. P. 211—216.
3. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
4. Дубинина Г. А. Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол., 1976. 46. С. 575—592.

ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ ПАНЦИРЕЙ ДИАТОМЕЙ ИЗ ИСКУССТВЕННЫХ ВОДОЕМОВ ВОРКУТЫ

Э. И. Лосева, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

loseva@geo.komisc.ru

Для выявления элементного состава панцирей диатомей, существовавших в разное время в кайнозой и в разных условиях, нами изучены сотни панцирей пресноводных и морских диатомей из местонахождений разного возраста (от миоцена до современных) [1 и др.]. Мы убедились, что состав панцирей очень близок, независимо от возраста и условий существования водорослей. В настоящем сообщении приводим первые результаты исследования состава панцирей диатомей из искусственных водоемов в районе г. Воркуты.

Материал был любезно предоставлен А. С. Стениной, сотрудником ИБ Коми НЦ УрО РАН. Образцы изучены из шламоотстойника шахты Воргашорская и из ручья, вытекающего из отстойника цементного завода.

Работа выполнена с применением методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспек-

трального локального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 фирмы JEOL с энергодисперсионным спектрометром Link (ISIS-300). Нижняя граница определяемых содержаний находится в пределах 10⁻¹—10⁻³%, локальная чувствительность — 10⁻¹²—10⁻¹⁶ г. Капля водной суспензии с панцирями диатомей размещалась на графитовой подложке и затем напылялась углеродом для создания электропроводности. Результаты анализов приводились к 100 %, хотя фактическая сумма была намного ниже, вследствие очень малой толщины створок (доли микрометра) и невысокой плотности биогенного кремнезема.

Для сравнения обратимся к результатам изучения панцирей диатомей из естественных пресноводных водоемов районов Воркуты и Пай-Хоя.

В табл. 1 показан состав панцирей пресноводных современных диатомей районов Воркуты и Пай-Хоя. В районе Воркуты изучены диатомей из источника на берегу ручья Водный (пленка на поверхности; образцы А. С. Стениной), на Пай-Хое — из наилка р. Себетаяха (образцы наши).

В панцирях из руч. Водного отмечена незначительная примесь окиси алюминия, калия и кальция. В нескольких анализах установлено заметное содержание SO_3 .

В панцирях из р. Себетаяха, по сравнению с руч. Водным, выше среднее содержание Al_2O_3 , K_2O и CaO . Кроме того, отмечена примесь окиси железа и титана, но отсутствует SO_3 .

Химический состав панцирей диатомей из шламотстойника шахты Воргашорская и Цементного завода приведен в табл. 2 и 3.

А. С. Стенина, изучавшая видовой состав диатомей водоемов-отстойников четырех шахт [2], отмечает, что водам отстойников свойственны высокие ве-

Таблица 1

Химический состав панцирей современных пресноводных диатомей из района р. Воркуты и Пай-Хоя (15 обр., 62 анал.)

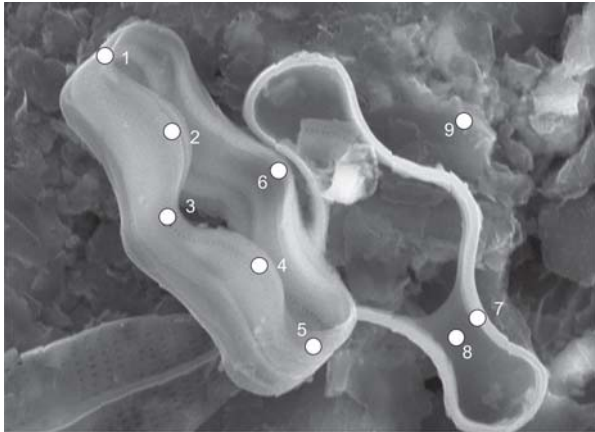
Компоненты	Местонахождение		Пределы значений и среднее по 62 анал.
	руч. Водный, р-н Воркуты, n= 42	р. Себетаяха, Пай-Хой, n= 20	
SiO_2	91.34—100.00 97.94 по 42 анал.	87.37—96.36 92.06 по 20 анал.	87.37—100.00 96.04 по 62 анал.
TiO_2	не обн.	не обн.—3.05, не расщ.	не обн.—3.05, не расщ.
Al_2O_3	не обн.—2.32 1.68 по 7 анал.	не обн.—8.01 5.67 по 18 анал.	не обн.—8.01 4.55 по 25 анал.
Fe_2O_3	не обн.	не обн.—1.87 1.25 по 6 анал.	не обн.—1.87 1.25 по 6 анал.
CaO	не обн.—0.51, не расщ.	не обн.—2.14 1.13 по 10 анал.	не обн.—2.14 1.07 по 11 анал.
K_2O	не обн.—0.57 0.45 по 2 анал.	не обн.—3.80 1.18 по 13 анал.	не обн.—3.80 1.09 по 15 анал.
SO_3	не обн.—7.73 3.25 по 12 анал.	не обн.	не обн.—7.73 3.25 по 12 анал.

Примечание. Здесь и в других таблицах средние значения рассчитаны по значимым цифрам.

Таблица 2

Химический состав панцирей *Tabellaria flocculosa*-1 и *T. flocculosa*-2 (шахта Воргашорская), 8 анализов (рисунок)

Точки проведения анализа	Компоненты			
	SiO_2	K_2O	SO_3	TiO_2
<i>Tabellaria flocculosa</i> -1 (панцирь)				
1. Верхний конец	74.93	3.71	12.04	5.94
2. Верхняя вогнутая часть, у края	76.01	3.56	10.31	8.39
3. Центр, выпуклая часть, у края	80.2	3.1	11.82	2.85
4. Нижняя вогнутая часть, у края, слева	79.58	3.47	11.92	2.48
5. Нижний конец	78.53	3.75	12.29	2.56
6. Нижняя вогнутая часть, у края, справа	81.89	3.59	9.64	1.12
<i>Tabellaria flocculosa</i> -2 (септа)				
7. Правый край нижней вогнутой части	76.16	2.91	9.42	8.98
8. Середина нижней вогнутой части	66.19		12.62	20.11
Среднее по всем 8 анализам				
Диапазон изменений	66.19—81.89	не обн.—3.75	9.42—12.62	1.12—20.11
Среднее по 8 анализам	76.69	3.44	11.24	6.55



Tabellaria flocculosa-1 (панцирь) и *T. flocculosa*-2 (септа); шахта Воргашорская

личины минерализации, содержания ионов HCO_3^- , Cl^- , SO_3^{2-} , а также ионов натрия и железа, повышенное содержание тяжелых металлов — кадмия, цинка, меди, хрома. Несмотря на столь неблагоприятные факторы, в отстойниках было выявлено более ста видов и внутривидовых таксонов диатомей (от 8 до 42 видов в водоеме). На элементный состав панцирей такое загрязнение не оказало практически никакого воздействия, если не считать высокого содержания серы.

Состав панцирей диатомей из ручья, вытекающего из отстойника Цемязавода, более однообразен, чем панцирей из шламоотстойника: здесь отмечено лишь пять компонентов. В этих створках, по сравнению со створками из природных водоемов, повышено содержание серы, как и в районе шахты Воргашорская.

Намного разнообразнее состав других включений. Так, анализ образований в виде «сфер» диаметром до 5 мкм показал наличие широкого спектра элементов (табл. 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что содержание в этих объектах SO_3 незначительно.

Известны исследования элементного состава панцирей диатомей из загрязненных деятельностью человека водоемов [3 и др.]. Имеются свидетельства загрязнения самих панцирей, но мнения о характере этих загрязнений различны, и два из них — то, что ряд элементов может соединяться с кремнием поверхностно или абсорбируются на поверхности, не входя в структуру панцирей.

В нашем случае можно сделать предварительный вывод о том, что в загрязненных сернистыми соединениями шахтных отстойниках и стоках Цемязавода панцири диатомей могли ассимилировать соединения серы, но для окончательного вывода необходимо изучение дополнительного материала.

Таблица 3

Состав панцирей диатомей из отстойника шахты Воргашорская и Цементного завода

Пределы значений и среднее	Компоненты						
	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Na_2O	SO_3	TiO_2
Шахта Воргашорская, 26 анализов							
Диапазон	не обн.—4.47	66.19—88.70	не обн.—5.23	не обн.—4.00	не обн.—6.21	7.77—17.8	не обн.—20.11
Среднее	не расч.	79.74 по 26 анал.	3.54 по 22 анал.	не расч.	не расч.	12.13 по 26 анал.	6.55 по 8 анал.
Цементный завод, 44 анализа							
Диапазон	не обн.—31.88	54.57—96.02	не обн.—4.02	не обн.—2.01	не обн.	2.07—29.01	не обн.
Среднее	12.37 по 4 анал.	87.33 по 44 анал.	1.91 по 33 анал.	0.77 по 11 анал.		7.98 по 44 анал.	

Таблица 4

Химический состав объектов в виде «сфер» из ручья в районе Цемязавода (два объекта, 4 анализа)

Пределы значений и среднее	Окислы							
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	SO_3
От	65.06	0.54	9.95	1.91	0.81	0.56	0.07	0.67
до	78.09	1.56	14.12	6.07	1.43	0.98	12.48	2.21
Среднее по 4 анализам	71.79	0.74	12.37	3.69	1.22	0.77	6.45	1.31

Литература

1. Лосева Э. И., Филиппов В. Н. Изучение панцирей ископаемых диатомей X-Ray методом // Морфология, клеточная биология, экология, флористика и история развития диатомовых водорослей: Материалы X Международной научной конференции диатомологов стран СНГ. Минск, 2007. С. 16—18.

2. Стенина А. С. Видовой состав Bacillariophyta водоемов-отстойников каменноугольных шахт Воркутинского промышленного района (Россия) // Альгология. 1999. Т. 9. № 4. С. 48—57.

3. Koepf S. J., Ganger M., McCormick J. M. and Koepf L. X-Ray analysis of the frustules of edaphic diatoms // 16th IDS, 2000 Proceedings. 2001. P. 519—527.

^{57}Fe МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СФАЛЕРИТА И АЛАБАНДИНА — КУБИЧЕСКИХ МОНОСУЛЬФИДОВ С РАЗНЫМ ТИПОМ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

В. П. Лютоев¹, Е. М. Жакова², А. Ю. Лысюк¹, В. И. Силаев¹

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

²Сыктывкарский государственный университет; *zkm88@mail.ru*

В области минералогического материаловедения существует большая научная проблема, связанная с изучением в наноструктурных полупроводниках эффекта КМС — так называемого колоссального магнитосопротивления, управление которым может обеспечить создание нового поколения электронных приборов [1–3]. Одним из наиболее перспективных материалов такого рода считается моносulfид $\alpha\text{-MnS}$ с ГЦК решеткой типа NaCl и варьирующей примесью Fe^{2+} , в магнитной структуре которого наилучшим образом реализуется необходимое ферромагнитное и антиферромагнитное упорядочение [4–6]. До настоящего времени все исследования электронной структуры и соответствующих свойств марганцевого моносulfида проводились исключительно на синтетических материалах [7–10]. Природный же алабандин в этом отношении практически не изучался.

Нами с использованием метода Мёссбауэровской спектроскопии были проведены сравнительные исследования двух природных кубических моносulfидов — сфалерита $\alpha\text{-ZnS}$ и алабандина $\alpha\text{-MnS}$, отличающихся типом атомной структуры (рис. 1). Первый из этих минералов был отобран из полиметаллического месторождения на Полярном Урале, характеризуется хорошей окристаллизованностью и средней для природных сфалеритов железистостью. Алабандин представлен образцами из уникального сульфидно-марганцевого месторождения Высокогорного [11, 12].

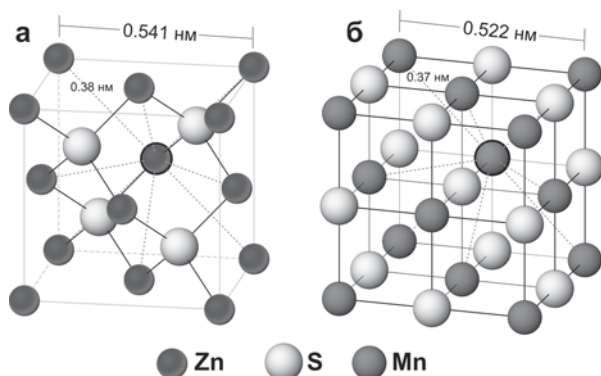


Рис. 1. Кристаллические структуры моносulfидов: а — алмазного типа у сфалерита; б — типа NaCl у алабандина

Возможности ^{57}Fe Мёссбауэровской спектроскопии для изучения ближайшего окружения примесных ионов Fe^{2+} в структуре сфалерита были обоснованы А. Герардом и др. [13]. При исследовании зависимости формы спектральных контуров поглощения от содержания железа было выделено два типа сигналов, соответствующих «изолированному» и «парному» изоморфизму ионов Fe^{2+} . Под изолированным изоморфизмом понимается замещение $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ только в первой координационной сфере, когда во второй координационной сфере все 12 катионных позиций заселены ионами Zn^{2+} . Такие изоморфные ионы железа находятся в сферически симметричном кристаллическом поле, обуславливая появление в мёссбауэровском спектре синглетной линии с изомерным сдвигом около 0.65 мм/с и нулевым квадрупольным расщеплением. При осуществлении изоморфного замещения $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ в тетраэдрических позициях во второй координационной сфере вследствие обменного взаимодействия Fe–Fe через р-орбитали ионов серы происходит ассиметричное перераспределение зарядов, что приводит к проявлению в ЯГР-спектрах сфалерита квадрупольного расщепления. Соответствующая компонента представляет собой дублет D1 с расщеплением около 0.5–0.6 мм/с, центрированный относительно синглета, т. е. характеризующийся тем же изомерным сдвигом. Недавние исследования сфалерита показали [14], что при высоких содержаниях в нем железа в мёссбауэровских спектрах появляется еще один дублет D2 с тем же изомерным сдвигом, но с большим значением квадрупольного расщепления (0.95–1.1 мм/с). Этот дублет свидетельствует не только об увеличении количества ионов железа во второй координационной сфере, но и о начале формирования Fe-кластеров, способствующих появлению в структуре сфалерита и изоморфных ионов Fe^{3+} [14–16].

Исследование сфалерита с содержанием железа 6.65 мас. % и эмпирической формулой $(\text{Zn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11})\text{S}$ проводилось на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей –11...+11 мм/с при комнатной температуре с использованием хорошо растертых порошков. Определение изомерного сдвига производилось относительно $\alpha\text{-Fe}$. Параметры компонент мёссбауэровского спектра приведены в табл. 1. Исходный спектр (рис. 2)

Таблица 1

Мёссбауэровские параметры ионов Fe^{2+} в исследуемом сфалерите

Компоненты ЯГР-спектра	IS, мм/с	QS, мм/с	G, мм/с	S отн., %
Синглет, S	0.63±0.01	–	0.25±0.06	8
Дублет, D1	0.638±0.004	0.52±0.02	0.38±0.02	54
Дублет, D2	0.632±0.008	1.04±0.03	0.51±0.04	38

Примечание. IS — изомерный сдвиг; QS — квадрупольное расщепление; G — полуширина линии Лоренца-Гаусса

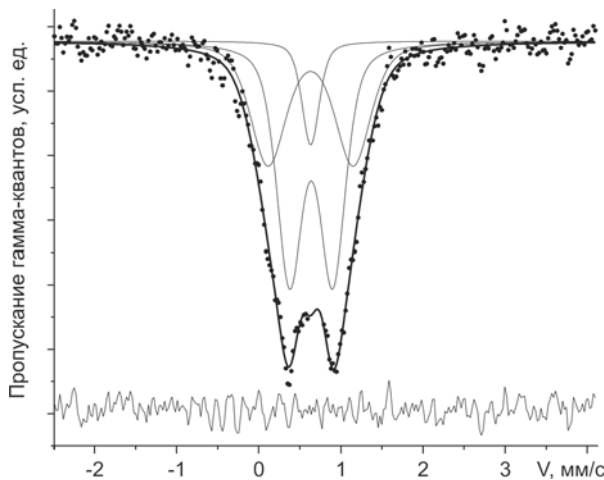


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр сфалерита и результаты его деконволюции

представляет собой почти симметричный дублет, что говорит о незначительном содержании в исследованном сфалерите трехвалентного железа. Спектральный контур хорошо описывается трехкомпонентной моделью, включающей один синглет и два дублета. Параметры всех упомянутых компонент хорошо соотносятся с литературными данными [14]. Относительное содержание изолированных ионов Fe^{2+} , за меру которого принята относительная площадь синглета (S), составляет 8 %. Максимальный вклад (54 %) в спектр дает дублет D1, отвечающий спаренным ионам Fe^{2+} во второй координационной сфере. На второй дублет D2 с высоким квадрупольным расщеплением, указывающий на вероятное образование в исследуемом сфалерите кластеров Fe^{2+} , приходится 38 %.

Если предполагать, что распределение ионов железа в решетке сфалерита носит случайный характер, то в соответствии с оценками, приведенными в работе [14], пропорция между упомянутыми выше группами ионов Fe^{2+} в исследуемом минерале должна была бы иметь следующий вид: изолированные ионы (S) — 25 %, спаренные ионы (D1) — 25 %, кластеры

ионов (D2) — 50 %. В действительности же реальное распределение изоморфных ионов железа в исследуемом сфалерите существенно отличается от случайного, будучи сильно смещенным в пользу спаренных ионов Fe^{2+} , доля которых более чем в два раза превышает статистически случайную величину. Соответственно, доли железа в форме изолированных ионов и кластеров оказались гораздо ниже ожидаемых по статистической модели. Показательно, что соотношение S:D1:D2 в ЯГР спектрах синтетического сфалерита состава $(Zn_{0.88}Fe_{0.12})S$, рассчитанное по диаграммам из [14], составляет 15:75:10, что свидетельствует об еще большем сдвиге пропорции в пользу спаренных ионов.

В природном алабандине методом РСМА выявлена примесь железа в пределах 1.3–7.6 мас. % (табл. 2). Специальное химическое определение содержания железа в форме Fe^{2+} дает немного меньшие значения, варьирующие от 0.8 до 6.5 мас. %. Данные мокрочимического анализа хорошо согласуются с микрондовыми определениями. Основными примесными к алабандину железосодержащими фазами являются пирит и пирротин. В мёссбауэровских спектрах алабандина (рис. 3) наблюдаются три пика поглощения гамма-квантов, которые интерпретированы как синглет с изомерным сдвигом около 1 мм/с и дублет с расщеплением около 0.6 мм/с и изомерным сдвигом около 0.3 мм/с. Соотношение этих двух компонент спектров сильно варьируется. Максимальный вклад дублета наблюдается в относительно маложелезистых образцах (АЛБ-4, АЛБ-5), а минимальный — в сильножелезистых (АЛБ-1, АЛБ-2). По своим параметрам дублет соответствует литературным данным для пирита. Это подтверждается и полученным нами результатом анализа пирита, чисто отобранного из алабандиновых руд. На основании такой привязки дублета интерпретация мёссбауэровских спектров алабандина производится в рамках модели двухкомпонентной суперпозиции, во-первых, синглета с изомерным сдвигом около 0.95 мм/с, обусловленного изоморф-

Таблица 2

Параметры Мёссбауэровских спектров алабандина с варьирующей примесью структурного и гетерофазного железа

№ обр.	Алабандин			Пирит				χ^2	Fe, мас.%	
	IS, мм/с	G, мм/с	A, %	QS, мм/с	IS, мм/с	G, мм/с	A, %		Валовое	Изоморфное в алабандине
АЛБ-1	0.940± 0.002	0.371± 0.004	94.9± 0.7	0.60	0.31	0.3	0.51± 0.8	1.05	7.59	6.50
АЛБ-2	0.948± 0.002	0.337± 0.005	89.0± 0.8	0.60	0.31	0.3	11.0± 1.0	0.89	3.76	3.30
АЛБ-3	0.97± 0.03	0.4± 0.1	100	—	—	—	—	0.28	1.27	1.05
АЛБ-4	0.953± 0.003	0.27± 0.01	51.1± 1.1	0.632± 0.012	0.314± 0.007	0.34± 0.02	48.9± 1.7	1.04	2.77	0.96
АЛБ-5	0.954± 0.003	0.26± 0.01	40.6± 0.9	0.603± 0.008	0.316± 0.004	0.32± 0.01	59.4± 1.4	1.11	2.90	0.83

Примечание. IS — изомерный сдвиг; QS — квадрупольное расщепление; G — полуширина линий; A — относительная площадь компонент спектра. Отсутствие указания о погрешности свидетельствует о фиксации соответствующего параметра при фитинге.

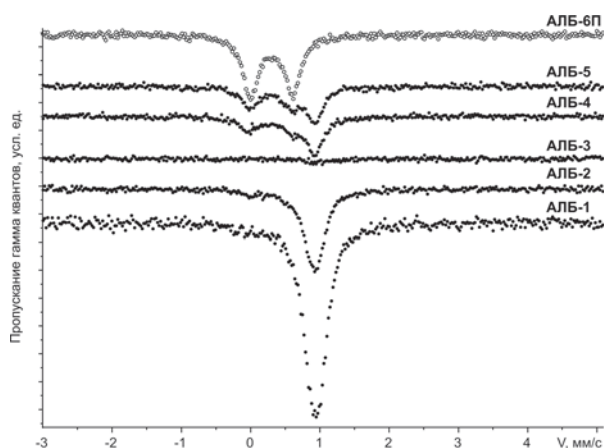


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры алабандина (АЛБ-1...АЛБ-5) и ассоциированного с ним пирита (АЛБ-6П)

ными ионами Fe^{2+} в собственно алабандине, а во-вторых, дублета от ионов железа в гетерофазной примеси пирита.

Фитинг спектров (рис. 4) доказывает адекватность выбранной двухкомпонентной модели. Результаты анализа и параметры компонент ЯГР-спектров представлены в табл. 2. Согласно этим результатам на гетерофазную примесь пирита в алабандине приходится от 5 до 60 % общего содержания железа.

Сопоставление полученных данных свидетельствует о существенном своеобразии в сравнении со сфалеритом спектроскопических свойств и соответственно локальной симметрии структуры алабандина. Его кубическая симметрия ($m\bar{3}m$) и ионная химическая связь обусловлены координированием каждого иона Mn^{2+} шестью атомами серы и симметричным расположением 12 ионов марганца во второй координационной сфере. При изоморфных замещениях $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ локальная кубическая симметрия окружения ионов железа остается кубической или лишь немного понижается вследствие динамического эффекта Яна-Теллера на вырожденном основном состоянии этого примесного иона. Изменение локальной структуры алабандина возможно только при весьма высокой концентрации изоморфных ионов железа. Из литературы известно [13], что лишь при содержаниях железа более 15 % в мёссбауэровских спектрах синтетических аналогов алабандина состава $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{S}$ фиксируется плохо разрешенный дублет с расщеплением 0.2 мм/с и аналогичным синглету в алабандине изомерным сдвигом 0.92 мм/с. Подобное расщепление ЯГР-спектра у сфалерита происходит при гораздо меньших концентрациях структурного железа, вследствие образования спарок и кластеров ионов Fe^{2+} [15]. В ряду же образцов алабандина с прогрессирующим повышением содержания железа (АЛБ-5 \rightarrow АЛБ-4 \rightarrow АЛБ-2 \rightarrow АЛБ-1) наблюдается лишь увеличение ширины синглета от 0.26 до 0.37 мм/с. Все это можно объяснить гораздо большей устойчивостью структуры алабандина при изоморфных замещениях.

Литература

1. Heikens H. H., van Bruggen C. F., Haas C. J. Electrical properties of α -MnS // J. Chem Solids, 1978. V. 39. P. 833–840.

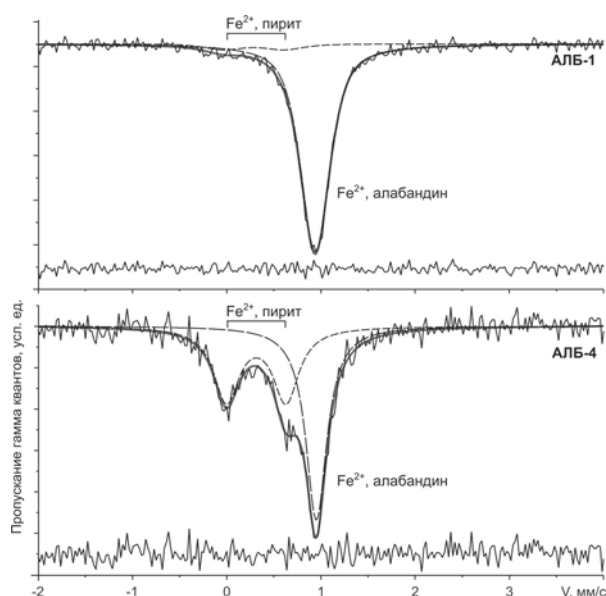


Рис. 4. Результат фитинга мёссбауэровских спектров алабандина с высоким (АЛБ-1) и низким (АЛБ-4) содержаниями железа. Жирная линия — модельный спектр. Пунктирные линии — выделенные компоненты. Тонкие линии, расположенные ниже спектра, — разность экспериментального и модельного спектров

2. Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г. Концентрационный переход металл-диэлектрик и магнитный порядок в системе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Физика твердого тела, 1991. Т. 33. № 11. P. 3420–3422.

3. Соколов В. В., Филатова И. Ю., Икорский В. Н. и др. Кристаллизация $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и свойства кристаллов // XIII Национальная конференция по росту кристаллов. М., 2008.

4. Аплеснин С. С., Рябинкина Л. И., Абрамова Г. М. и др. Спин-зависимый транспорт в монокристалле α -MnS // Физика твердого тела, 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 2000–2005.

5. Aplesnin S. S., Petrakovskii G. A., Ryabinkina L. I. et al. Influence of magnetic ordering on the resistivity anisotropy of α -MnS single crystal // Solid State Communications 129, 2004. P. 195–197.

6. Романова О. Б. Исследование магнитосопротивления в сульфидах марганца // Автореферат кандидатской диссертации. Красноярск, 2003. 18 с.

7. Tappero R., DrArco Ph., Lichanot A. Electronic structure of α -MnS (alabandite): an ab initio study // Chem. Phys. Letters 273, 1997. P. 83–90.

8. Tappero R., Lichanot A. A comparative study of the electronic structure of α -MnS (alabandite) calculated at the Hartree-Fock and Density Functional levels of theory // Chem. Phys. Letters 236, 1998. P. 97–105.

9. Ferrell S. P., Fleet M. E., Stekhin I. E. et al. Evolution of local electronic structure in alabandite and niningerite solid solutions [(Mn,Fe)S, (Mg,Mn)S, (Mg,Fe)S] using sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy // Amer. Mineral., 2002. V. 87. P. 1321–1332.

10. Fan DongBo, Yang XiaoDong, Wang Hao et al. Photoluminescence of MnS thin film prepared by chemical bath deposition // Physica B 337, 2003. P. 165–169.

11. Кокин А. В., Силаев В. И., Киселева Д. В., Филиппов В. Н. Новый потенциально промышленный сульфид

фидно-индиево-марганцевый тип оруденения // Доклады РАН, 2010. Т. 430. № 3. С. 372–377.

12. Силаев В. И., Кокин А. В., Пискунова Н. Н. и др. Алабандин с нанометровыми полисульфидными включениями как новый тип промышленного марганцевого оруденения // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Северорусского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 110–114.

13. Gerard A., Imbert P., Varret F., Wintenberger M. Fe²⁺ impurities, isolated and in pairs, in ZnS and CdS studied

by the Mossbauer effect // J. Phys. Chem. Solids, 1971. V. 32. P. 2091–2100.

14. Benedetto F. D., Andreozzi G. B., Bernardini G. P. et al. Short-range of Fe²⁺ in sphalerite by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy and magnetic susceptibility // Phys. Chem. Minerals, 2005. V. 32. P. 339–348

15. Marfunin A. S., Mkrtychyan A. R. Mossbauer spectroscopy study on the oxidation of sulfide zinc concentrate rich in marmatite // Thermochim Acta, 2001. V. 380. P. 37–41.

16. Nikolov S., Boyanov, Moldovanska N., Dimitrov R. Mossbauer spectroscopy study on the oxidation of sulfide zinc concentrate rich in marmatite // Thermochim Acta, 2001. V. 380. P. 37–41.

АЛМАЗЫ ЗЕМНЫЕ И НЕБЕСНЫЕ ИЗ АСТРОБЛЕМ И ИМПАКТОКЛАСТИЧЕСКИХ ГОРИЗОНТОВ

Б. А. Мальков

Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар

В астроблемах встречаются алмазы импактного происхождения, возникшие при столкновении астероидов-ударников с разнообразными горными породами земной коры. Импактиты содержат алмазы примерно в десятке известных на Земле астроблем различного размера и возраста. Это астроблемы Рис в Германии, Лаппярви, Карская, Пучеж-Катунская и Попигайская в России, Западная и Терновская на Украине, астроблема Садбери в Канаде и другие [1]. Известны импактные алмазы и в небольших ударных кратерах типа Аризонского в США. Встречаются микроскопические «досолнечные» алмазы в космической пыли и в составе метеоритов [9]. Количество импактных алмазов в астроблемах сильно варьирует в зависимости от характера пород мишени и, в первую очередь, от типа и количества содержащегося в них углеродистого вещества. Уникальными гигантскими запасами импактных алмазов обладает Попигайская астроблема в России с возрастом 35.7 млн лет и диаметром 100 км. Это объясняется преобладанием в породах мишени докембрийских гнейсов, обогащённых графитом. В результате астероидного удара в ней образовались импактные (апографитовые) алмазы — «якутиты», содержащие весьма характерную для них примесь лонсдейлита [19]. В Карской астроблеме с возрастом 55.6 млн лет и диаметром 65 км алмазов содержится значительно меньше, так как мишенью были преимущественно мезозойские и палеозойские осадочные породы с невысоким содержанием углеродистого материала [8]. Апоугольные (без лонсдейлита) импактные алмазы получили название «тогоритов». В кратере Рис с возрастом 15.1 млн лет и диаметром 24 км обнаружена «коллоидная» разновидность импактных алмазов [17]. Эти алмазы имеют микроскопические размеры и образуют сростания с карбидом кремния — муассанитом. Они формировались в горячей плазме взрывного облака в стратосфере вместе с металлическими шариками Ni и Fe микроскопичес-

ких размеров, которые оседали и падали вместе с каплями импактного силикатного расплава на Землю, обратно в кратер и за его пределами. При этом кратер заполнялся туфоподобными породами (зювитами) и породами интрузивного облика (тагамитами). И те и другие в ряде астроблем, таких как Рис, Карская, Пучеж-Катунская, Попигайская содержат большее или меньшее количество импактных алмазов одной или нескольких вышеупомянутых разновидностей [8].

Все астроблемы в момент образования бывают окружены плащом и радиальными лучами эжективных выбросов протяжённостью в сотни и тысячи километров. Самые крупные астроблемы диаметром более 100—200 км формируют глобальные эжективные горизонты, мощность которых достигает 40 см вблизи астроблем и уменьшается до первых сантиметров на максимальном от них удалении. Эжективные (= импактокластические) горизонты пронизывают всю земную стратосферу и создают предпосылки для строгой глобальной корреляции фанерозойских и, что особенно важно, криптозойских отложений [21].

К числу выдающихся примеров импактных структур с глобальными эжективными горизонтами и связанными с ними иридиевыми аномалиями относятся астроблемы Чиксулуб диаметром 180 км и возрастом 64.98 ± 0.05 млн лет, на Юкатане, и Попигайская диаметром 100 км и возрастом 35.7 ± 0.2 млн лет, на севере Сибири [1, 3]. Первая сопровождается глобальным импактокластическим горизонтом и связанной с ним иридиевой аномалией, зафиксированной и изученной по всей периферии Мексиканского залива, а также на северо-востоке США в штате Нью-Джерси [20]. Ближайшие к нам регионы, где этот горизонт зафиксирован и изучен, находятся в Восточных Альпах, в Дании, в Крыму и на п-ове Мангышлак.

В геологическом разрезе по р. Гамс в Восточных Альпах при детальном изучении тонкого (~18 мм) переходного слоя глин от мела к палеогену было ус-

тановлено присутствие в нём сферических частиц Fe и сплава Ni с железом. Эти частицы, по мнению Грачёва с соавторами, являются микрометеоритами и космической пылью [4]. Микроскопические алмазы и шарики чистого никеля, присутствующие в верхней части переходного слоя, возникли при конденсации импактного пара, поднятого при взрыве в стратосферу. Шарики чистого никеля и алмазы встречаются только в самой верхней (~ 200 мкм) части переходного слоя. Здесь же встречаются их совместные сростки. Размер зёрен алмаза и шариков никеля от долей до десятков микрометров. Такие же микроскопические алмазы известны в переходном слое на границе мела и палеогена в Мексике, вблизи астроблемы Чиксулуб [18]. Таким образом, космическое вещество присутствует во всём переходном слое разреза Гамс, но явные признаки импактного события фиксируются только в его верхней части [4]. Микроскопические алмазы конденсационного генезиса впервые были установлены в зювитах кратера Рис в Германии. Тогда же были обнаружены их тесные сростания с муассанитом. Особенностью конденсационных алмазов является отсутствие в них лонсдейлита [17]. В переходном слое разреза Гамс карбид кремния — муассанит также присутствует, но сростки его с алмазом в нём пока не обнаружены [4]. Высокие температуры конденсации C, Ir, Ni — 4827, 4380 и 2900 °C, — дают нам некоторое представление о минимальных температурах взрывного облака при астероидных ударах. Особой формой импактных алмазов, которая возникает из атомарного углерода в плазме взрывного облака, являются «коллоидные» алмазы величиной 3–5 нм. Такие алмазы надёжно установлены в обогащённом иридием эжективном пограничном K–T горизонте вблизи астроблемы Чиксулуб [18] и в зювитах кратера Рис [17].

Попигайская астроблема оставила свои отчётливые следы в виде микроскопических импактных алмазов, ударно-метаморфизованного кварца, коэсита, микросферул железа, никелевой шпинели и магнетита во всём северном полушарии Земли вплоть до экватора [3, 21]. В кайнозойских алмазоносных россыпях Вишерского Урала в мелкой (< 0.25 мм) фракции присутствуют импактные «сланцеватые» апографитовые алмазы — «якутиты», количество которых на Чикманском участке достигает 80 % общего числа находок мелких алмазов [7]. Вероятным источником этих алмазов является кайнозойская Попигайская астроблема, расположенная на севере Анабарского щита на удалении в 2600 км от алмазоносных россыпей Урала. Эта астроблема является крупнейшим в мире месторождением импактных алмазов — «якутитов» [17]. Значительное количество таких алмазов присутствует вблизи Попигайской астроблемы в кайнозойских россыпях, образовавшихся за счёт «перемыва» её закратерных отложений, о чём свидетельствует обширное, прослеженное на расстояние до 500 км, поле рассеяния импактных алмазов вокруг неё [3]. Присутствуют попигайские «якутиты» и в глобальном импактокластическом горизонте на большом, вплоть до экватора, от неё удалении [3, 21], где он прослежен в непрерывных морских разрезах на границе эоценовых и олигоценовых отложений. С этим же

импактокластическим горизонтом синхронно крупное кайнозойское вымирание организмов [21].

Следует упомянуть о существовании в различных регионах мира обширных тектитовых полей, синхронность которых с удалёнными от них астроблемами в ряде случаев доказана [6]. Так, U–Pb возраст тектитов-молдавитов 15.1 ± 0.1 млн лет в Чехии совпадает с возрастом кратера Рис в Баварии, удалённого от них на сотни километров. Тектиты Берега Слоновой Кости синхронны кратеру Босумтви в Гане с возрастом 1.03 ± 0.02 млн лет. Тектиты США синхронны астроблеме Чесапик Бэй в Виргинии с возрастом 35.5 ± 0.3 млн лет [3, 8]. На этом же уровне обнаружена иридиевая аномалия [5]. Изменённые тектиты древнейших эпох образуют глобальные монокристаллические «сферуловоподобные» слои мощностью в десятки сантиметров. Они возникали только вокруг крупных астроблем с диаметром более 100 км. Такие слои «сферулитов» сопровождают, например, «молодую» с возрастом 65 млн лет астроблему Чиксулуб с диаметром 180 км, на Юкатане, и «древнюю» астроблему Акраман диаметром 90 км и возрастом 590 млн лет, в Южной Австралии [16]. Древнейшие сферуловоподобные слои обнаружены в некоторых архейских кратонах Земли. Абсолютный возраст семи архейских сферуловоподобных слоёв, установленных и изученных в Каапваальском кратоне, находится в интервале 3230–3470 млн лет [13].

Некоторые архейские эжективные слои с одинаковым возрастом (~2 632 ± 7 млн лет) обнаружены на разных континентах. Так, поздnearхейский сферуловоподобный слой формации Джиринна находится в южной части кратона Пилбара, Западная Австралия, и такой же по возрасту Монтевилльский сферуловоподобный слой — в Каапваальском кратоне, ЮАР. Эти эжективные слои содержат расплавные сферулы, шокированный кварц и сопровождаются интенсивной Ir аномалией [22, 23]. Астроблемы, или их реликты, адекватные, по возрасту, всем известным архейским сферуловоподобным слоям пока не обнаружены. И, наконец, в прямой связи с древнейшими импактокластическими горизонтами и сферуловоподобными слоями, следует упомянуть о «загадочных» бразильских и африканских «россыпных» поликристаллических и пористых алмазных агрегатах — карбонадо, представляющих фрагменты древнейших импактных «алмазитов» Земли [2, 9, 10].

Известные «алмазники» Смит и Доусон ещё четверть века назад высказали оригинальную гипотезу импактного происхождения карбонадо в ранней истории Земли [25]. Сейчас эта гипотеза получила широкое признание [9, 10, 12]. Уже рассчитаны термодинамические параметры импактного происхождения бразильских и африканских «карбонадо», несовместимые с представлениями об их образовании в мантии Земли [9]. Предложена кватеронная модель импактного происхождения карбонадо [2]. Определён их более древний, чем у мантийных алмазов, абсолютный возраст [24]. Объяснена высокая степень агрегации примесного азота, содержащегося в алмазных кристаллитах [9, 10]. И, кроме того, прослежены основные этапы эпигенетических изменений и радиационных повреждений в карбонадо в период их чрезвычайно длительного нахождения в земной коре.

Древнейшие горные породы Земли, в которых зафиксировано присутствие карбонадо, — это бразильские протерозойские метаморфизованные конгломераты формации Сопа с возрастом 1700–1750 млн лет. А собственный абсолютный возраст карбонадо, определённый локальным ионным Pb–Pb методом, — 3811 млн лет [24], свидетельствует об их вероятной генетической связи с древнейшими на Земле гигантскими ударными структурами. Существование «материнского» для карбонадо эродированного гигантского кратера Бангуи предполагается в Центральной Африке, на месте крупнейшей на континенте кольцевой магнитной аномалия диаметром 800 км [15]. По-видимому, неслучайной является близость возраста карбонадо времени образования (~3870 млн лет) лунного Моря Дождей, ударного бассейна диаметром 1200 км, образовавшегося в период гигантской метеоритной бомбардировки поверхности Земли и Луны. Именно в этот период расстояние между Луной и Землёй было минимальным и составляло всего 26 000 км, т. е. 1/15 от нынешнего их удаления на 384 000 км. Огромное количество ударных бассейнов и кратеров на поверхности Луны свидетельствует о том, что на поверхности ранней Земли в архее и гадее в интервале 3.5–4.5 млрд лет назад возникали миллионы таких же кратеров и сотни ударных бассейнов диаметром до 1000–3000 км. Напомним, что крупнейшая в Солнечной системе ударная структура — «Бассейн Южный Полюс — Эйткен» — расположена на обратной стороне Луны. Её диаметр — 3150 км, а возраст — примерно 4.2 млрд лет [11].

Испещрённая кратерами поверхность «мёртвой» Луны даёт нам представление о былом облике поверхности ранней Земли. Эжективные выбросы земных гигантских ударных бассейнов, как и на Луне, имели глобальное распространение и чем-то напоминали уже известные нам фанерозойские сферуловые слои и импактокластические горизонты. Сами же древнейшие «карбонадоносные» слои и горизонты на мобильной и зыбкой поверхности ранней Земли не сохранились. Но уцелели наиболее стойкие их вещественные фрагменты — желваки карбонадо. Их нынешняя область распространения в Восточной Бразилии, Венесуэле, Гвинее и Центральной Африке — это лишь часть былого ареала древнейшего на Земле алмазоносного импактокластического горизонта [9, 10]. Породившая его древняя ударная структура Бангуи диаметром около 800 км полностью эродирована. О её былом существовании напоминает крупнейшая в Африке кольцевая магнитная аномалия [15].

Литература

1. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы / В. Л. Масайтис (ред.), М. С. Машак, А. И. Райхлин, Т. В. Селивановская, Г. И. Шафрановский. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
2. Асхабов А. М., Мальков Б. А. Кватеронная модель импактного происхождения карбонадо // Докл. РАН, 2010. Т. 435. № 2. С. 223–224.
3. Вишневецкий С. А. Астроблемы. Новосибирск: Нонпарель, 2007. 288 с.

4. Грачёв А. Ф., Корчагин О. А., Цельмович В. А., Коллманн Х. А. Космическая пыль и микрометеориты в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Вост. Альпы): морфология и химический состав // Физика Земли, 2008. № 7. С. 42–57.

5. Грив Р. А. Ф., Парментье Е. М. Ударные явления как факторы в эволюции Земли // Сравнительная планетология. Т. 19: 27-й Международный геологический конгресс. М.: Наука, 1984. С. 57–64.

6. Изох Э. П. Австрало-Азиатские тектиты и глобальная катастрофа около 10 000 лет назад, вызванная столкновением Земли с кометой // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 3. С. 628–660.

7. Лунёв Б. С., Осовецкий Б. М. Мелкие алмазы Урала. Пермь: Пермский ун-т, 1996. 128 с.

8. Мальков Б. А., Андреичев В. Л. Алмазоносные импактиты Карской астроблемы // Вестник ИГ КНЦ УрО РАН, 2010. № 3. С. 5–11.

9. Мальков Б. А., Асхабов А. М. Карбонадо — древнейшие импактные «алмазиты» Земли // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всерос. минералог. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 158–163.

10. Мальков Б. А., Асхабов А. М. Импактное происхождение карбонадо // Известия Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 2. С. 40–43.

11. Чикмачёв В. Гигантский кратер на обратной стороне Луны // Звездочёт, 2002. № 2. С. 14–15.

12. Шелков Д., Верховский А. Б., Милледж Х. Дж., Пиллинджер К. Т. Карбонадо Бразилии и Убанги: сравнение с другими формами микрокристаллических алмазов на основе изотопов углерода и азота // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 2. С. 315–322.

13. Byerly G. R., Lowe D. R. Seven giant impact fallout layers in the 3.5 to 3.2 Ga Barberton Greenstone Belt: Evidence and implications // Geochim. Cosmochim. Acta, 2010. V. 74; no. 11. P. A134.

14. Gerta, Adatte Th., Pardo Juez A., Lopez-Oliva J. G. New evidence concerning the age and biotic effects of the Chicxulub impact in the NE Mexico // Journal of the Geological Society, London, 2009. V. 166. P. 393–411.

15. Girdler R. W., Taylor P. T., Frawley J. J. A possible impact origin for the Bangui magnetic anomaly // Tectonophysics, 1992. V. 212. P. 45–58.

16. Gostin V. A., Keays R. R., Wallace M. W. Iridium anomaly from the Acraman impact ejecta horizon: impacts can produce sedimentary iridium peaks // Nature, 1989. V. 340 (6234). P. 542–544.

17. Hough R. M., Gilmour I., Pillinger C. T. Diamond and silicon carbide in impact melt rock from the Ries impact crater // Nature, 1995. V. 378, № 6552. P. 41–44.

18. Hough R. M., Gilmour I., Pillinger C. T., Langenhorst F., Montanary A. Diamonds from the iridium-reach K–T boundary layer at Arroyo el Mumbra, Tamaulipas, Mexico // Geology, 1997. V. 25. P. 1019–1022.

19. Koeberl Ch., Masaitis V. L., Shafranovsky G. I. et al. Diamonds from the Popigai impact structure, Russia // Geology, 1997. V. 25; no. 11. P. 967–970.

20. Miller K. G., Sherrell R. M., Browning J. V. et al. Relationship between mass extinction and iridium across

the Cretaceous–Paleogene boundary in New Jersey // *Geology*, 2010. V. 38; no. 10. P. 867–870.

21. *Montanary A., Koeberl C.* Impact stratigraphy. The Italian record // *Lecture notes in Earth Sciences*. V. 93. Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2000. 364 p.

22. *Rasmussen B., Fletcher I. R.* Dating sedimentary rocks using in situ U–Pb geochronology of syneruptive zircon in ash-fall tuffs <1 mm thick // *Geology*, 2019. V. 38; no. 4. P. 299–302.

23. *Rasmussen B., Koeberl C.* Iridium anomalies and chocked quartz in a Late Archean spherule layer from the Pilbara craton: New evidences for a major asteroid impact at 2.63 Ga // *Geology*, 2004. V. 32. P. 1029–1032.

24. *Sano Y., Yokochi R., Terada K. et al.* Ion microprobe Pb–Pb dating of carbonado, polycrystalline diamond // *Precambrian research*, 2002. V. 113. P. 155–168.

25. *Smith V. J., Dawson J. B.* Carbonado: Diamond aggregates from early impact of crustal rocks // *Geology*, 1985. V. 13. P. 342–343.

НОВЫЕ И РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

А. А. Малюгин, С. Г. Суставов, В. А. Душин

Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

Площадное минералогическое картирование является важным инструментом металлогенических исследований при оценке перспектив территорий на различные виды полезных ископаемых. Особое значения этот метод приобретает при изучении площадей с мощным покровом полигенных осадочных образований мезозойско-кайнозойского возраста, подобно северо-западной части ЯНАО, охватывающей структурно-вещественные комплексы Полярного Урала от зоны кряжа до аккумулятивной приморской равнины. По результатам исследований, включающих шливовое опробование, минералогический, спектральный, рентгеновский и рентгеноспектральный анализы, впервые для Севера Урала создается комплект специализированных минералогических карт масштаба 1:500 000. Анализ полученных материалов позволяет в пределах Полярноуральской минералогической субпровинции (в понимании Н. П. Юшкина) выделить ряд блоков, различающихся по соотношению и характеру распределения петро- и рудогенных минеральных ассоциаций, в том числе индикаторных для эндогенного благородно- и редкометалльного оруденения и алмазов.

В ходе исследований было установлено более 50 редких и новых минералов, причем некоторые из них обнаружены впервые не только в районе работ, но и

на Урале в целом. Класс простых веществ представлен самородными Al, Cu, Fe, Pb, Zn, цинкистой медью, ферхромидом, амальгамами золота. Среди сульфидов и сульфосолей обнаружены: аурипигмент, бурнонит, клаусталит, клейофан, мышьяковистый пирит, теннантит, тетраэдрит; в классе окислов — вернадит, ганит, герцинит, ильменорутил, касситерит, крокоит, магнезиоферрит, перовскит, псиломелан, прайдерит, рансьеит, романешит, тодорокит, франклинит, халькокоит, халькофанит; сульфатов — осаризаваит, целестин; фосфатов — вилькеит, элестадит; силикатов — астрофиллит, арфведсонит, гармотом, гибшит, маргарит, рибекит, сапфирин, топазолит, хромдиопсид, хромцоизит, фриделит, энигматит.

Важным итогом исследований является обнаружение в аллювии, рудах и горных породах группы минералов (прайдерит, астрофиллит, рибекит, арфведсонит, эгирин, энигматит, астрофиллит, эшинит), характерных для магматических комплексов щелочного состава, ранее неизвестных на севере Урала, что приводит к необходимости кардинально пересмотреть ряд устоявшихся представлений об истории геологического развития, строения земной коры, магматизме и рудогенезе Полярного Урала и смежных с ним областей.

БИОМИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА ВОЙСКОМ КАРЬЕРЕ БИТУМИНОЗНЫХ ПЕСЧАНИКОВ

Т. П. Митюшева¹, А. В. Пахневич², Ю. С. Симакова¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²Палеонтологический институт РАН, Москва

В июле 2009 года при обследовании Войского карьера битуминозных песчаников (Среднепечорское поперечное поднятие Предуральяского краевого прогиба), были выявлены минерально-органогенные образования (рис. 1) в зонах выходов грунтовых вод на поверхность. Эти образования толщиной до 5 см имеют бурю окраску нижней части (обр. S-1a-H), сверху обрастают живым мхом. При высыхании образцов сверху образовалась корочка бактериально-водорослевых образований (обр. S-1a-K). Среди мхов Г. В. Железновой (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН) определены: *Gymnocolea inflata*, *Warnstorfia exannulata*. Эти мхи типичные для кислых болотных почв развиваются здесь в связи с благоприятными условиями среды, возникшими на выходе кислых (рН 2.9–3.1) сульфатно-кальциевых подземных вод.

Высота стен Войского карьера в настоящее время достигает до 30–40 м. Разрез визейских отложений вскрытый карьером на р. Воя, представлен [1, 3] преимущественно серыми, темно-серыми мелкозернистыми песчаниками мономинерального кварцевого состава, залегающими в основании (мощность пачки 20–43 м). Цемент преимущественно битумный (содержание битума от 0.6 до 8–10 мас. % [1]), в отдельных случаях поровый каолиновый, кварцевый регенерационный. В верхней, существенно глинистой толще (11–12 м) содержатся пачки: пестроцветных глинистых алевролитов (2–3 м) и углистых аргиллитов (1 м); карбонатизированных (сидерит и кальцит) тонкозернистых песчаников (0.2–0.3 м), с оолитовыми и лепешковидными сидеритовыми конкрециями (5–10 см в диаметре); песчаников со слоистостью подчеркнутой скоплениями каолинита.

Проведен анализ химического состава органо-минеральных образований в ИГ Коми НЦ УрО РАН. Фазовый состав образцов был определен при помощи рентгенодифрактометрического анализа неориентированных образцов (дифрактометр Shimadzu



Рис. 1. Минерально-органогенные образования на источниках Войского карьера

ХRD-6000, излучение- $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, область сканирования $2-66^\circ 2\theta$). Образцы из Войского карьера изучались при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) CamScan-4, рентгеновского микротомографа Skyscan 1172 в ПИН им. А. А. Борисяка РАН. Энергодисперсионные спектры (ЭДС) близки к полуколичественным. Микротомография проводилась при параметрах: 103–104 kV и 96–100 μA , фильтр Al. Использовалась камера малого разрешения, шаг вращения варьировал от 0.4 до 0.7°, разрешение 3 и 34.1 мкм.

Осадки представляют собой минерально-органогенные образования, основа которых — мхи и водорослево-бактериальное сообщество. Характерной чертой образцов (S-1a-H и S-1a-K) является наличие значительного количества рентгеноаморфных соединений железа (рис. 2), что выражается в сильно повышенном фоне дифрактограммы. Из кристаллических фаз можно уверенно диагностировать только кварц (SiO_2) и магнетит (Fe_3O_4). При этом следует отметить, что на дифракционных профилях обр. S-1a-H рефлексы магнетита более интенсивны, а фон соответственно менее интенсивен, чем в обр. S-1a-K. Это можно объяснить относительно большим содержанием рентгеноаморфных соединений железа в последнем образце, тогда как в S-1a-H больше кристаллических Fe фаз.

Известно, что в осадках магнетит может образовываться в результате метаболизма как железоредущих бактерий, так и других микроорганизмов, способных восстанавливать железо. Полагаем, что здесь происходит как биоиндуцированная, так и биоконтролируемая минерализация, когда магнетит формируется при взаимодействии восстановленного Fe^{2+} с избыточным оксигидроксидом Fe^{3+} . При биоиндуцированной минерализации, частицы маг-

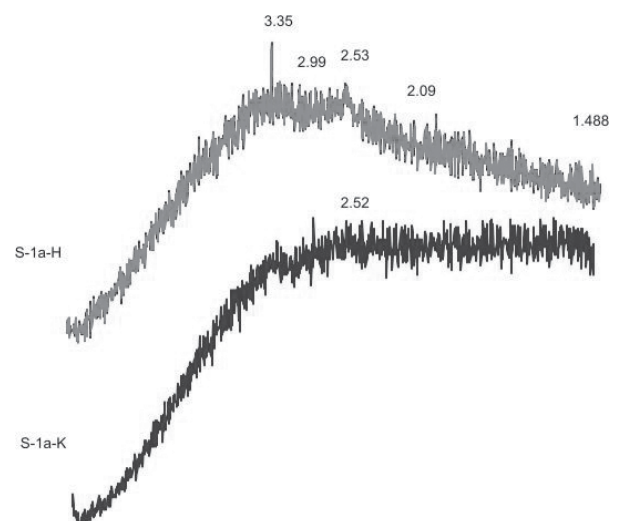


Рис. 2. Дифрактограммы образцов S-1a-H и S-1a-K (межплоскостные расстояния – в ангстремах)

нетита образуются внеклеточно, они разнообразные по форме и размеру и слабокристаллизованные. При биоконтролируемой, магнетит кристаллизуется внутри клетки, и его частицы имеют примерно одинаковый размер [4].

Общий вид в СЭМ минерально-органогенных образований (обр. S-1a-H) представлен на рис. 3, б, при большем увеличении на рис. 3, в-г. Отчетливо видно плотное скопление в разной степени ожелезненных сцементированных друг с другом или переплетающихся полых трубочек чехлов или же нитей цианобактерий. Структура скопления трубчато-ячеистая (рис. 3). Диаметр нитей варьирует от 20 до 90 мкм. На их поверхности обнаружены мелкие нитчатые и коккоидные бактериальные формы, а также образования напоминающие фрамбонды. Энергодисперсионные спектры трубок показывает, что они минерализованы железом, и отчасти марганцем (рис. 3, д). Характерно присутствие фосфора и кремния.

В составе органоминерального осадка, представленного в основном соединениями железа (свыше 50 %) (см. таблицу) и кварца (15 %), по данным спектрального анализа выявлен ряд элементов (в порядке убывания): P, Zn, La, Zr, Pb, Ti, Mn, Sr, Ba, Cu, Cr, V, Ga, Be. Большая часть элементов (Zn, La, Pb, Mn, Sr, Ba, Cu, Ga, Be) [2] поступает в осадок мигрируя с кислыми (pH 2.9–3.1) сульфатно-кальциевыми подземными водами. Такие элементы как Ti, Cr, V выявленные в водах источников в концентрациях ниже предела обнаружения, накапливаются в биоминеральных образованиях, поступая не-

посредственно из вмещающих толщ являющихся минеральным субстратом для мхов. По данным Э. Я. Юдовича и др. [3] битуминозные песчаники обогащены элементами-примесями Ti, Zr, а также Ni, Zn, Sr, Mn, Zn; пестроцветные глинистые породы обогащены также как и обломочные породы Ti и Zr, а также Zn, Sc (и содержащимся в битуме Ni); глинистые породы содержат La, Pb и Ga; ожелезненные сидеритовые алевролиты обогащены Mn (вероятно связанным с сидеритом) и Mo (сорбирован гидроокислами).

В результате проведенных исследований на примере биоминеральных образований Войского карьера показан генезис осадков в условиях гумидного климата. Изменение геохимической обстановки, в результате разработки месторождения точильного камня привела к развитию процессов выветривания и окисления пород, формированию кислых сульфатных подземных вод с большим комплексом катионогенных элементов и элементов-комплексобразователей. На окислительном и щелочном барьерах на органогенных образованиях происходит осаждение рентгеноаморфных соединений железа (и многих других элементов), которые впоследствии переходят в кристаллические фазы. Наблюдаемая минерализация органических остатков (в различной степени ожелезненных полых трубочек чехлов или же нитей цианобактерий, мхов) сформировавшаяся менее чем за 50 лет (со времени закрытия Войского карьера), показывает скорость и интенсивность современного биоминералообразования.

Работа выполнена при поддержке НШ-7198.2010.5.

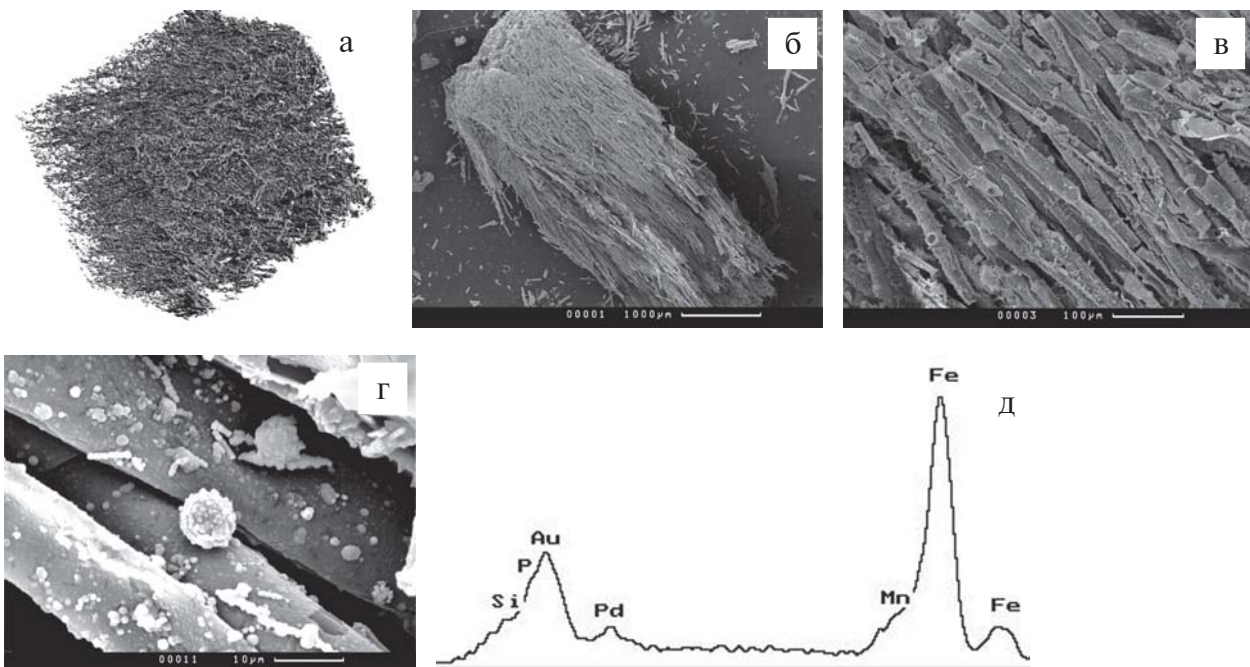


Рис. 3. Фотографии минерально-органогенных образований (образец S-1a-H): а — 3D-модель фрагмента образца шириной около 1 мм; фотографии в СЭМ (б — при малом увеличении; в, г — при большем увеличении; д — ЭДС трубок

Химический состав образца S-1a-H (%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.	FeO	H ₂ O	CO ₂
15.12	0.24	1.64	48.01	н.о.	0.2	0.2	0.14	0.12	1.35	32.57	2.88	9.4	н.о.

Литература

1. Марковский Н. И. О разрушающемся месторождении нефти в районе Средней Печоры // Вестник Моск. ун-та. Геол. № 3, 1967. С. 100–106.

2. Митюшева Т. П. Техногенные кислые воды с высокими значениями Eh Воя-Соплесского месторождения битуминозных песчаников / Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь, 2011. Вып. 14. С. 210–216.

3. Юдович Я. Э., Черных В. А., Пучков В. Н. Геохимические особенности нижнекаменноугольных отложений Усть-Войского месторождения точильного камня // Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. (Тр. Ин-та геологии. Вып. 12). Коми кн. изд-во, 1972. С. 3–23.

4. Bazylnski D. A. Microbial biomineralization of magnetic iron minerals: microbiology, magnetism and environmental significance in Geomicrobiology // Reviews in Mineralogy. Eds.: J. F. Banfield, K. H. Nealson. V. 35. P. 181–223.

КВАРЦЕВЫЕ ВРОСТКИ В КЛИНОПИРОКСЕНАХ ЭКЛОГИТОВ ОСТРОВА БЕЗЫМЯННЫЙ (ГРИДИНСКИЙ КОМПЛЕКС, КАРЕЛИЯ)

А. А. Моргунова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
almor@iem.ac.ru

Ориентированные кварцевые вrostки в клинопироксенах зачастую рассматриваются как индикатор ультравысокобарного метаморфизма [1]. Они интерпретируются как продукты декомпрессионного разложения специфического минерала клинопироксена — Са-Эскола (СаEs), стабильного при давлении выше 26 кбар [н-р, 2]. Подобные вrostки, были обнаружены и в породах Гридинского эклогитсодержащего комплекса. Несмотря на активное изучение комплекса, в настоящее время нет единства мнений относительно P-T параметров, возраста, количества метаморфических событий и геодинамической обстановки формирования пород. Большинство исследователей сходятся во мнениях о приемлемых высокобарных условиях развития эклогитовых пород комплекса в диапазоне P ≈ 15–16 Кбар и T ≈ 650–750 °C. Но в то же время, на основании присутствия ориентированных кварцевых вrostков в клинопироксенах эклогитов Салмы, (Гридинский комплекс) А. Н. Конилов с сотрудниками [3] высказывают предположение, что комплекс является ультравысокобарным. В данной работе приводятся результаты петрологического изучения эклогитизированных пород с о-ва Безымянный Гридинского комплекса и обсуждается природа кварцевых вrostков в клинопироксене.

Гридинский комплекс, входящий в состав Беломорского подвижного пояса Карелии, представляет собой тектоническую пластину северо-западного простирания, прослеживающуюся в прибрежной полосе и на о-вах Белого моря до 60 км от губы Сухой на СЗ до о-вов Супротивные на ЮВ при ширине 6–7 км. Основной объём комплекса составляют мигматизированные гнейсы, содержащие будинированные тела пород различного размера и состава [4]. Среди будин, находящихся в гнейсах, резко преобладают породы основного состава — метабазиты (эклогиты и амфиболиты), реже присутствуют метаультрамафиты, мраморы, цоизитовые и скаполитовые породы. Комплекс сечется метаморфизованными в условиях эклогитовой и верхов амфиболитовой фаций дайками и небольшими массивами габбро-норитов палеопротерозойского возраста, а также интрузиями и жилами плагиогранитов [4].

Дайки слагают неравномернозернистые породы гранобластовой структуры. Породы сложены гранатом, клино- и ортопироксеном, а также регрессивными биотитом, амфиболом, плагиоклазом и кварцем. В гранатах содержатся включения кианита, кварца, и омфацита с высоким содержанием жадеитовой молекулы (до 40 мол. %) (см. рисунок, а).

Клинопироксен образует кристаллы в матриксе до 0.3 мм, встречается в виде включений в гранате (X_{Jd} до 40 %), а также как регрессивный минерал. В части кристаллов клинопироксена матрикса в ядрах сохранился состав, образованный во время пиковых условий метаморфизма (X_{Jd} до 27 %), при этом края кристаллов сложены уже регрессивным клинопироксеном (содержание Jd снижается до 10 %). Редко в ядрах неизмененных клинопироксенов можно наблюдать развитие мелких ламелей ортопироксена, ведущее к снижению магнезиальности вмещающего минерала.

Некоторые клинопироксены (X_{Jd} до 12–17 %) содержат многочисленные кварцевые вrostки, находящиеся в ассоциации с кальциевым амфиболом, и ламели ортопироксена. Также в кристаллах клинопироксена встречаются и более крупные ламели плагиоклаза, которые в поперечном срезе, имеют округлую форму. Состав клинопироксена, содержащего ламели плагиоклаза приближается к регрессивному. Гранат, образованный позднее, чаще встречается в виде зерен неправильной формы, иногда образует гексагональные, округлые кристаллы. В ядрах гранатов встречается наиболее высокобарный парагенезис,

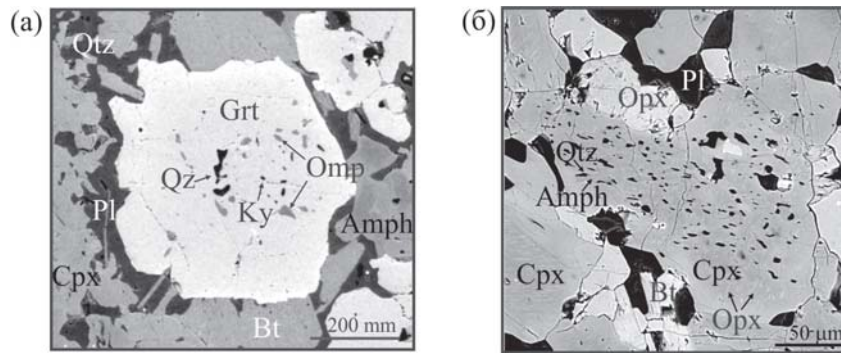
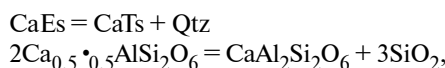


Фото в отраженных электронах представительных участков эклогитизированных пород о-ва Безымянный Гриндинского комплекса: а — порфиробласт граната с включениями; б — клинопироксен, содержащий кварц-амфиболовые вросстки и ламели ортопироксена. Символы минералов: Amph — амфибол, Cpx — клинопироксен, Grt — гранат, Ky — кианит, Omp — омфациит, Orp — ортопироксен, Pl — плагиоклаз, Qtz — кварц

представленный включениями омфациита (X_{Jd} до 40 %), кварца и кианита. Гранат характеризуется слабой ретроградной зональностью: наблюдается снижение магнезиальности от центра к краю. Зерна ортопироксена округлой, таблитчатой формы развиваются вместе с плагиоклазом, регрессивным клинопироксеном, биотитом и амфиболом. Биотит ($X_{Mg} = 0.77$) формирует удлиненные пластинки, реже угловатые неправильные зерна, зачастую в поле плагиоклаза. Плагиоклаз образует зерна неправильной формы, окаймляет гранат (An_{27-32}), развивается в регрессивных мелкозернистых сростках с клинопироксеном (An_{21-22}), в виде ламелей в клинопироксене (An_{28-34}), реже встречается во включениях на краях граната (иногда вместе с кварцем). Амфибол матрикса попадает в поле составов магнезиальной роговой обманки, паргасита и жедрита. В кварц-амфиболовых вростках в клинопироксене амфибол представлен еденит-паргаситом. Согласно показаниям гранат-клинопироксенового термометра [5] и клинопироксен-плагиоклаз-кварцевого барометра [6] пик метаморфизма этих пород отвечает 750 °С при давлении $P \geq 15$ кбар.

Как отмечалось, присутствие кварцевых вростков многими исследователями интерпретируется как доказательство ультравысокобарных условий образования пород, основанное на повышенном содержании компонента CaEs в клинопироксене. Однако, Ю. Концеттом с сотрудниками [7] было установлено, что содержание CaEs в клинопироксене сильно зависит от состава и температуры, в то время как зависимость от давления выражена слабо. К тому же, клинопироксен, содержащий 5—10 % CaEs, и вовсе находится в поле стабильности кварца [8]. Таким образом, присутствие CaEs в клинопироксене не является однозначным доказательством именно сверхвысоких давлений [7, 8]. Кроме того, при разложении CaEs по реакции:



протекающей при декомпрессии породы, должен образовываться клинопироксен, обогащенный Ca-чермаком (CaTs) и высвобождаться кварц (SiO_2). В изучаемых образцах клинопироксена с высоким содержанием Ca-чермака обнаружено не было. При этом, большинство кварцевых вростков находится в ассоциации с кальциевым амфиболом. Исходя из струк-

турных особенностей (см. рисунок, б) их осаждение, по всей видимости, происходило одновременно. Образование амфибола требует привноса воды и калия, а значит, открытости системы. Т.к. кварц-амфиболовые вросстки связаны с открытой системой, то их связь с повышенным содержанием молекулы Ca-Esc маловероятна. К тому же, в клинопироксенах эклогитизированных пород о-ва Безымянный минал CaEs, как правило, отсутствует.

В ходе петрологического изучения эклогитизированных пород о-ва Безымянный было установлено, что включения кварца и амфибола в клинопироксене имеют наложенный характер и связаны с регрессивным метаморфизмом на начальной стадии эксгумации пород.

Финансовая поддержка: гранты РФФИ № 09-05-01217 и 09-05-00991

Автор выражает благодарность А. Л. Перцуку за научное руководство исследованиями.

Литература

1. Zhang L., Ellis D. J. and Jiang W. Ultrahigh-pressure metamorphism in western Tianshan, China: Part I. Evidence from inclusions of coesite pseudomorphs in garnet and from quartz exsolution lamellae in omphacite in eclogites // *American Mineralogist*, 2002. V. 87. P. 853–860.
2. Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-saturated system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *American Mineralogy*. 1985. V. 71. P. 686–693.
3. Konilov A. N., Shchipansky A. A., Mints M. M. et al. The Salma eclogites of the Belomorian Province, Russia: HP/UHP metamorphism through the subduction of the Mesoarchean oceanic crust / (Dobrzhinetskaya L., Cuthbert S., Faryad W., Wallis S., Eds.) «Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 Years After the Discovery of Coesite and Diamond» // Elsevier. 2011. chapter 19. P. 623–670.
4. Слабунов А. И. Геология и геодинамика Архейских подвижных поясов (на примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2008. 296 с.
5. Ravna E. K. The garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg geothermometer: an updated calibration // *J. metamorphic Geol.* 2000, № 18. P. 211–219.

6. Перчук А. Л. Новый вариант омфациит-альбит-кварцевого геобарометра с учетом структурных состояний омфациита и альбита // Докл. АН СССР, 1992. № 324. С. 1286–1289.

7. Konzett J., Libowitzky E., Hejny C., Miller C., Zanetti A. Oriented quartz+calcic amphibole inclusion in omphacite from the Saualpe and Pohorje Mountain eclogites, Eastern Alps-An assessment of possible

formation mechanisms based on IR- and mineral chemical data and water storage in Eastern Alpine eclogites // Lithos. 2008. V. 106. P 336–350.

8. Page F. Z., Essene E. J., and Mukasa S. B. Quartz exsolution in clinopyroxene is not proof of ultrahigh pressure: Evidence from eclogites from the Eastern Blue Ridge, Southern Appalachians, U.S.A. // American Mineralogist, 2005. V. 90. P. 1092–1099.

СВОЙСТВА МАГНЕТИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Е. В. Морозова¹, Н. А. Дудченко², Е. Г. Мзиков²

¹Киевский национальный университет, Киев

²Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев
ndudchenko@igmof.gov.ua

Давно известно, что размеры частиц являются одним из наиболее важных факторов, определяющих физические свойства вещества. В последние несколько десятилетий в физике, химии, технологии и других областях науки разработаны методы, позволяющие манипулировать с отдельными атомами и молекулами, совершать операции, которые естественно описывать в терминах конструирования на молекулярном уровне [1]. Возникающие новые научные направления снабжают приставкой «нано»: нанопластика, наноэлектроника, нанотехнология и т.д., подчеркивая тот факт, что характерный размер объектов в этой области порядка $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ – на уровне размеров атомов и молекул.

При исследовании магнетита разных размеров необходимо обратить внимание на так называемое доменное состояние наночастиц. Доменная структура массивного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии, в которую входят: обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; энергия кристаллографической анизотропии, обусловленной существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца; магнитоэлектрическая энергия, вызванная стремлением доменов изменить свою длину [2]. Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим магнитостатическую энергию. Домены, которые представляют собой области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. Достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными, поскольку при уменьшении диаметра частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности. Выделяют четыре основных доменных состояния, которые определяются по количе-

ству доменов, содержащихся в частице, а именно: многодоменное, псевдо-однодоменное, однодоменное и суперпарамагнитное состояние. Доменное состояние определяет магнитные свойства вещества.

Целью данной работы было исследование зависимости физических свойств магнетита в зависимости от размеров его кристаллов. Исследование свойств кристаллов магнетита разного размера проводили методами магнитометрии (намагниченность насыщения) и магнитного резонанса.

Приготовление образцов для изучения проходило в несколько этапов. Для исследований была предоставлена глыба железистых кварцитов из Криворожского железорудного бассейна. Глыба была разбита на куски до 5 см и позже измельчена в дробилках до порошка. С целью выделения разноразмерных фракций с помощью сит разного диаметра, проба была просеяна и разделена на ряд фракций от 2.5 до < 0.01 мм. Так как железистые кварциты не являются мономинеральными породами, с помощью магнита Сочнева и электромагнита из проб была выделена магнитная фракция. Для подробного изучения были взяты магнитная и немагнитная фракции, диаметром от 0.63 до 0.01 мм.

Образцы синтетического магнетита получали методом соосаждения из смеси двух- и трехвалентного железа гидроксидом калия при температурах 40, 50, 60, 70, 80 и 90 °С.

Намагниченность насыщения исследуемых образцов природного и синтетического магнетита измеряли методом магнитометрии, используя магнитометр с датчиком Холла. Результаты исследований представлены в таблице.

В результате проведенных измерений можно сделать вывод, что при уменьшении размеров фракций природного магнетита, намагниченность насыщения увеличивается прямо пропорционально. Однако следует отметить, что намагниченность насыщения наименьшей из исследованных фракций природного магнетита (< 0.01 мм) достигает $56 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что приблизи-

Намагниченность насыщения образцов природного магнетита

№ п/п	Образец	Размер частиц, мм	Намагниченность насыщения, $A \cdot m^2/kg$
1	Магнетит	<0.01	56
2	Немагнитная фр.	<0.01	7
3	Магнетит	0.2—0.4	30
4	Немагнитная фр.	0.2—0.4	0
5	Магнетит	0.4—0.63	24
6	Немагнитная фр.	0.4—0.63	0

тельно на 1/3 меньше табличного значения для природного магнетита ($92 A \cdot m^2/kg$). Мы объясняем этот факт наличием немагнитных примесей в исследуемых пробах, что приводит к уменьшению удельной намагниченности образцов. Намагниченность насыщения образцов синтетического магнетита, размером в среднем 50 нм была в пределах $30—40 A \cdot m^2/kg$. Мы объясняем это низкой степенью кристалличности образцов синтетического магнетита. Также для образцов синтетического магнетита характерен рост намагниченности насыщения с увеличением температуры синтеза.

Магнитные свойства образцов природного и синтетического магнетита изучали методом магнитного резонанса. Спектры магнитного резонанса регистрировали на спектрометре электронного парамагнитного резонанса, который работает в трехсантиметровом диапазоне длин волн.

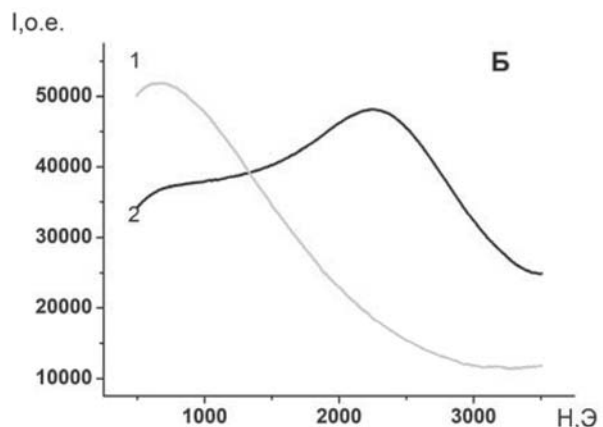
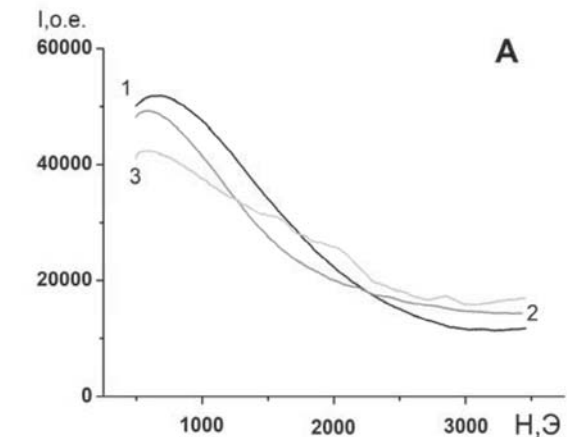
Спектры магнитного резонанса образцов природного магнетита приведены на рис. 1, А.

Показано, что спектры магнитного резонанса образца природного магнетита идентичны приведенным в литературе [3], и демонстрируют интенсивный сигнал магнитного резонанса в низких полях (менее 1000 Э). Причем, для образцов разноразмерных фракций форма сигнала магнитного резонанса остается неизменной, а интенсивность сигнала уменьшается с увеличением размера частиц.

Спектры магнитного резонанса образцов природного и синтетического магнетита приведены на рис. 1, Б.

Спектр магнитного резонанса синтетического наномангнетита сильно отличается от природного и проявляет интенсивный сигнал магнитного резонанса в более высоких полях (около 2500 Э). Мы предполагаем, что различие спектров магнитного резонанса образцов разного размера связано с разным доменным состоянием образцов. То есть, образцы синтетических магнетитов имеют размеры до 100 нм и являются однодоменными, в то время как образцы природного магнетита имеют размеры от 0.63 до 0.01 мм и являются многодоменными.

Следует заметить, что именно наномангнетит, с его характерным квантовым поведением, считается первым кандидатом на роль материальной базы квантовой информатики. Поэтому изучение свойств магнитоупорядоченных минералов, а также создание новых суперпарамагнитных материалов является перспективным направлением исследований в современной науке.



Спектры магнитного резонанса образцов природного магнетита (А).

1 — фракция <0.01 мм, 2 — фракция 0.2—0.4 мм, 3 — фракция 0.4—0.63 мм; образцов природного и синтетического магнетита (Б): 1 — природный магнетит, фракция <0.01 мм, 2 — синтетический магнетит, температура синтеза $90^\circ C$

Литература

1. Звездин А. К., Звездин К. А. Суперпарамагнетизм сегодня: магниты-карлики на пути в мир квантов // Природа. 2001. № 9. С. 9—18.
2. Чернавский П. А. Новое в магнитных методах исследования металлнанесенных катализаторов // Российский химический журнал, 2002. XLVI, № 3. С. 19—30.
3. Ikeya M. New application of electron spin resonance — dating, dosimetry and microscopy. Singapore: Word Scientific, 1993. 520 p.

ВЛИЯНИЕ НЕМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЧЕТЫРЕХВЕРШИННОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА

А. К. Муртазаев^{1,2}, А. Б. Бабаев^{1,3}

¹Институт физики ДагНЦ РАН, ²Дагестанский государственный университет,

³Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

b_albert78@mail.ru

В данной работе методом Монте-Карло исследуется влияние замороженных немагнитных примесей на фазовые переходы и критические явления в трехмерной четырехвершинной модели Поттса. С использованием метода кумулянтов Биндера четвертого порядка показано, что в сильно разбавленном режиме при концентрации спинов $p = 0.65$ в данной модели наблюдается фазовый переход второго рода, а для чистой модели ($p = 1.00$) и слабо разбавленной ($p = 0.90$) – фазовый переход первого рода.

Влияние примесей и различных дефектов структуры на фазовые переходы (ФП) и критические явления (КЯ) магнитных систем представляет собой один из наиболее актуальных предметов теории фазовых переходов [1]. Критерий Харриса [2] ответил на принципиальный вопрос о смене критического поведения при введении небольшого количества замороженных примесей. Согласно этому критерию слабый беспорядок влияет на критическое поведение только в тех случаях, когда теплоемкость соответствующей чистой системы испытывает расходимость в критической точке.

Исследованию критических свойств неупорядоченной модели Изинга в последнее время было посвящено значительное число работ [3], в которых получены ответы на многие вопросы. В отличие от трехмерной разбавленной модели Изинга весьма запутанной остается ситуация с трехмерной моделью Поттса с числом состояний спина $q = 4$, в которой замороженный беспорядок внесен в виде немагнитных примесей. В этой модели в чистом состоянии наблюдается ФП первого рода. В связи с тем, что эти модели могут быть использованы для описания наноструктур и сверхрешеток, исследование влияния примесей на их критические и термодинамические свойства имеет важное значение [4].

В настоящей работе исследованы ФП в трехмерной разбавленной четырехвершинной модели Поттса на основе одно-кластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло (МК). Трехмерная четырехвершинная модель Поттса представлена на рис. 1. В рассмат-

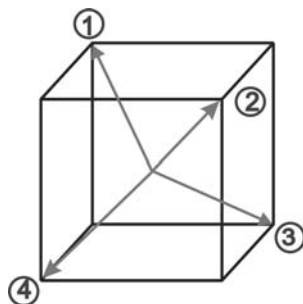


Рис. 1. Четырехвершинная модель Поттса

риваемой модели замороженный беспорядок внесен в виде немагнитных примесей каноническим способом. Микроскопический гамильтониан четырехвершинной модели Поттса может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), S_i = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

$$\text{где } \delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

$$\text{и } \rho_i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле расположен спин} \\ 0, & \text{если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases}$$

Исследовались системы с линейными размерами $L \times L \times L = N$, $L = 10 - 32$. Для вывода системы в равновесное состояние вычислялось время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L . Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями при концентрациях спинов $p = 1.00; 0.90; 0.65$. Кроме того, проводилось усреднение по различным начальным конфигурациям. В случае $p = 1.0$ для усреднения использовалось 10 начальных конфигураций. Для систем с концентрацией $p = 0.90; 0.65$ осуществлялось конфигурационное усреднение по 100 и 1000 различным конфигурациям соответственно, причем для каждой примесной конфигурации выполнялось усреднение по длине цепи $\tau = 180 \tau_0$.

Для анализа характера ФП и особенностей поведения тепловых характеристик вблизи критической точки, в такого рода исследованиях, наиболее эффективным методом зарекомендовал себя метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [5].

$$V_L(T, p) = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3 \langle E^2 \rangle_L^2}, \quad (2)$$

$$U_L(T, p) = 1 - \frac{\langle m^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle m^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (3)$$

где E — энергия и m — намагниченность системы с линейным размером L . Выражения (2) и (3) позволяют определить $T_c(p)$ с большой точностью в фазовых переходах первого и второго рода соответственно. Следует отметить, что применение кумулянтов Биндера позволяет также хорошо тестировать тип фазового перехода в системе. Известно, что фазовые переходы первого рода характеризуются следующими отличительными особенностями [6]: усредненная величина $V_L(T, p)$ стремится к некоторому нетривиальному значению V^* согласно выражению $V(T, p) = V^* + bL^{-d}$ при $L \rightarrow \infty$ и $T = T_c(L)$, где V^* отлична от $2/3$, а минимальная величина $U_{L, \min}(T = T_{\min}, p)$

расходится $U_{L, \min}(T = T_{\min}, p) \rightarrow -\infty$ при $L \rightarrow \infty$; максимумы теплоемкости C и восприимчивости c пропорциональны объему L^d . Кроме того, в случае ФП второго рода кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ имеют четко выраженную точку пересечения. Характерные зависимости кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ и $U_L(T, p)$ от температуры для 3d модели Поттса с $q = 4$ для систем с разными линейными размерами при $p = 0.65$ приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Заметим, что из вставки к рисунку 2 наглядно видно, что нетривиальная величина $V^* \rightarrow 2/3$ при $L \rightarrow \infty$. Такое поведение как отмечалось выше характерно для ФП второго рода.

Результаты наших исследований показывают, что в модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ в отсутствие структурного беспорядка ($p = 1.0$) и в области слабого разбавления ($p = 0.90$) наблюдается поведение характерное для ФП первого рода. В сильно разбавленной области ($p = 0.65$) внесение в систему замороженного беспорядка в виде немагнитных примесей c , $c = 1 - p$ изменяет фазовый переход первого рода на фазовый переход второго рода.

Работа поддержана грантом РФФИ (09-02-96506) и грантом ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

Литература

1. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 198 с.
2. Harris A. B. Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models // J. Phys. C, 1974. V. 7. P. 1671.
3. Фольк Р., Головач Ю., Яворский Т. Критические показатели трехмерной слабо разбавленной замороженной модели Изинга // УФН, 2003. Т. 173. № 2. С. 175.
4. Sarfan S. A., Sahni P. S., Grest G. S. Kinetics of ordering in two dimensions. I. Model systems // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 2693.

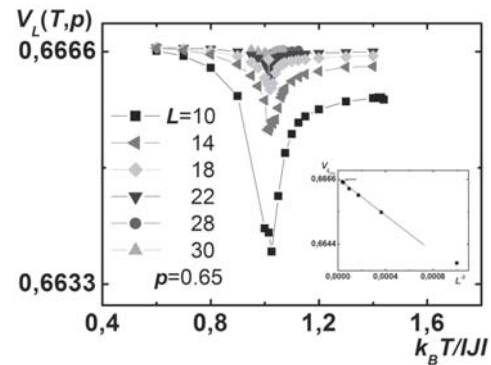


Рис. 2. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ для 3d разбавленной модели Поттса

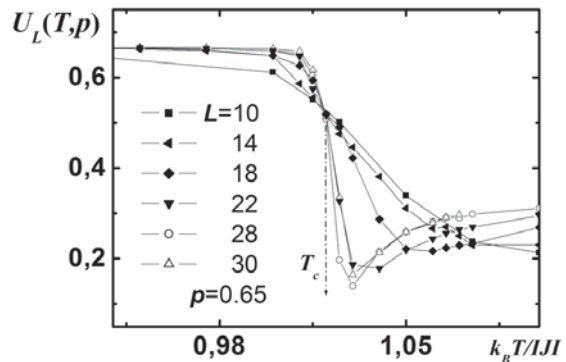


Рис. 3. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ для 3d разбавленной модели Поттса

5. Eichhorn K., Binder K. Monte-Carlo investigation of the three-dimensional random-field three-state Potts model // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 5209.

6. Loison D., Schotte K. D. First and second order transition in frustrated XY systems // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 735.

ЧЕЛОВЕК И КАМЕНЬ

В. И. Павлишин, А. В. Ерофеева

Киевский национальный университет, Киев

V.I.Pavlyshyn@gmail.com

Человек и камень — сложная, многокомпонентная и многофункциональная система, без понимания и анализа которой сложно, практически невозможно, объективно толковать современное состояние экономики и экологии, прогнозировать развитие негативных явлений, человеческого общества и цивилизации в целом [2].

В жизни людей минералы играют и положительную и отрицательную роль. Достаточно вспомнить, что, с одной стороны, с материалов, которые использует современное общество для своего существования и развития — это материалы, изготовленные из минерального сырья, а с другой, имеет тяжелые экологи-

ческие проблемы, связанные с технической деятельностью людей, прежде всего с разведкой, добычей, переработкой и использованием минерального сырья.

Возникло новое научное направление — экологическая минералогия. Ее первоисточники мы видим в учении о биосфере В. И. Вернадского [1]. Он обосновал многоаспектный подход к изучению биосферы, в том числе техносферный, предусматривающий роль человека как глобальной геологической силы. Например, мощное горнотехническое производство привело к образованию нового генетического типа месторождений полезных ископаемых — техногенных месторождений, часто экологически грязных.

Симметрия минерального царства – теоретическая основа для рассмотрения биоминерального взаимодействия в системе «человек и камень».

Кристаллографы полусутоливо утверждают: симметрия правит миром. Из значительно числа разрабочков учения о симметрии (диссимметрии) отметим только трех гениальных кристаллографов – Е. С. Федорова, Луи Пастера и Пьера Кюри.

Е. С. Федоров утверждал, что кристаллы – символ смерти. Три категории симметрии, 7 сингоний, 14 решеток Браве, 32 вида симметрии, 47 простых форм, 230 пространственных групп симметрии – магические числа (законы), которые с разных сторон характеризуют сущность учения о симметрии, свойственной минеральному царству.

Луи Пастер – создатель учения о диссимметрии, свойственной биосфере. Жизнь существует только в диссимметричном пространстве. Луи Пастер экспериментальным путем доказал, что законы симметрии, которым подчиняются кристаллические тела, в живом веществе биосферы нарушены. Особенно ярко это проявлено в так называемой правизне и левизне живого вещества биосферы. Открытое Пастером явление он назвал диссимметрией.

Пьер Кюри открыл универсальный принцип (принцип Кюри) симметрии: диссимметрия может возникнуть только под влиянием причины, наделенной такой же диссимметрией.

Таким образом, с точки зрения учения о симметрии (диссимметрии) жизнь соперничает с минеральным царством, непрерывно борется с ним в процессе своего развития. Одним из следствий этого есть, в частности, несовместимость патологической минерализации с физиологическими процессами в организме людей, точно также как и несовместимость внутренней экосистемы человека с наличием в ней минералов, свойственных земной коре.

С другой стороны, современные данные свидетельствуют о тесном взаимодействии минерального мира и живого мира (биосфера развивается в геологической среде – литосфере, организмы являются здесь весомыми факторами минералообразования, а минералы – важным компонентом биосферы). При этом предполагается генеральная линия – параллельное генетически индивидуализированное развитие минеральных и живых систем.

Очень кратко рассмотрим некоторые особенности влияния минералов на человека [3]:

1. *Дистанционное действие минералов.* Это прежде всего радиоактивное излучение минералов, негативно влияющее на здоровье человека. Что же касается магнитных и иных полей, генерируемых некоторыми минералами, то их действие на живые организмы изучено слабо.

2. *Контактное действие минералов.* Серьезную опасность представляет попадание на кожу человека легкорастворимых минералов, разлагающихся под действием пота, внешней влаги с выделением токсического вещества. Раздражающее действие и даже ожоги оказывают сульфиды, галогениды, некоторые сульфаты. Особенно опасно попадание на кожу пылевидных фракций этих минералов.

3. *Пневмоническое действие минералов.* Очень серьезную опасность представляют минералы, проникающие в организм человека вместе с воздухом в процессе дыхания. Известно, что даже самый чистый атмосферный воздух содержит не менее 1 млн взвешенных частиц в 1 м³.

В горнорудных районах, например, в Криворожском железорудном бассейне, который ежедневно «производит» до 500 т минеральной пыли, люди дышат не чистым воздухом, а воздушно-минеральной смесью.

Минеральная пыль, действуя на легкие, провоцирует тяжелые заболевания – пневмокониозы, среди которых наиболее опасны силикоз, антракоз, асбестоз.

Заметим, что ни один минерал не используется живым организмом в его естественном, то есть кристаллическом состоянии. Прежде чем включиться в физиологический процесс, минеральное вещество обязательно разрушается (растворяется), переводится в ионную или молекулярную форму. Поэтому естественна реакция живого организма на минеральные индивиды и агрегаты – разрушение или отторжение.

В этом контакте весьма актуальна проблема токсичности минералов.

4. *Пищевое действие минералов.* Определенное число минеральных веществ проходит через пищеварительный тракт человека. Речь идет прежде всего о различных пищевых добавках – галите, барите, монтмориллоните и др.

Физиологическое действие большинства употребляемых с пищей и водой минералов вряд ли благоприятно.

В заключение отметим, что проблема «человек и камень» – это проблема исключительной важности, требующая расширения и углубления минералогических исследований в направлении гармонизации взаимодействия живого и минерального миров.

Литература

1. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1987. 339 с.
2. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия // 42-е чтение им. В. И. Вернадского. М.: Наука, 2002. 60 с.
3. *Юшкин Н. П.* Минералогические проблемы экологии // Минерал. Журн., 1991. № 2. С. 36–45.

ПУТИ РАЗВИТИЯ И СУДЬБЫ МИНЕРАЛОГИИ (НА ПРИМЕРЕ РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛОГИИ В УКРАИНЕ)

В. И. Павлишин

Киевский национальный университет, Киев

V.I.Pavlyshyn@gmail.com

1. Минералы с давних времен и донныне представляют собой основной ресурс для развития цивилизации. Поэтому можем говорить о чрезвычайно большом научном и прикладном значении одной из фундаментальных естественных наук — минералогии.

На университетском этапе развития в Украине минералогии (с давних времен и до 1918 года) заложены первые кирпичи в фундамент региональной минералогии Украины, начались исследования в области экспериментальной, космической и теоретической минералогии.

В ноябре 1918 года гетьман Павел Скоропадский подписал Указ о создании Украинской Академии Наук (УАН), подготовленной колоссальной работой Комиссии по разработке законопроекта об основании УАН, которую возглавлял В. И. Вернадский. Несколькими месяцами раньше в Украине создан Геологический комитет — предшественник нескольких организаций практического и научного профиля, в том числе Министерства геологии (ныне Министерство окружающей природной среды Украины). Эти доленосные структуры сыграли решающую роль в рождении нового мощного этапа развития минералогии в Украине. Вернемся к 1918 году. Как минералог и Президент УАН В. И. Вернадский изложил и обосновал в соответствующих документах целесообразность организации в УАН Минералогического музея, Минералогического института и кафедры «Прикладная геология и минералогия». Первое задание он сформировал предельно просто — издать минералогию Украины [3].

2. В Украине в советскую эпоху в области минералогии сформировались три известные школы: регионально-минералогическая Е. К. Лазаренко, термобарогеохимическая Н. П. Ермакова и кристаллохимическая А. С. Поваренных. В 1970-х годах в кристаллохимической школе постепенно выделилась школа физики минералов [2].

3. Особое значение для развития минералогии в Украине имеет ее ресурсный потенциал, прежде всего минерально-сырьевая база. Сущность этого фактора понятна — европейская страна, способная обеспечить 5 % мировой добычи минерального сырья (при территории, составляющей 0.4 % мировой суши), не может не развиваться минералогически. Отсюда следует магистральный путь развития минералогии в Украины — *развитие всех фундаментальных и прикладных направлений современной минералогии с акцентом на особое значение регионально-минералогических работ.*

Региональная минералогия, нынче существенно ослабевшая, является поставщиком едва ли не наибольшего объема минералогических знаний.

4. В нынешний кризисный период развитие минералогии в Украине можно спланировать с учетом исторического опыта.

Известно, что В. И. Вернадский, переживая за судьбу минералогии в России (кризисные 20-30-е годы XX века), акцентировал внимание на том, что, наряду с теоретическими проблемами, возник «цикл крупных и интересных задач резко иной логической категории. Это проблемы прикладной минералогии» [1].

Анализ исторического развития минералогии [4] показал, что В. И. Вернадский был прав, когда утверждал стимулирующую роль прикладной минералогии для развития всех ее направлений.

5. Выскажем некоторые соображения относительно создания в Украине новых горнорудных областей.

Анализ минерально-сырьевой базы в Украине и перспектив ее расширения на основе реализации принципа «от теории к практике» дает основание считать актуальными и первоочередными в Украине регионально-минералогические исследования в таких регионах и таких объектах: 1. В Азовском Zr-TR месторождении, рудопроявление Zr-TR минерализации в других районах Приазовья и на Волынском блоке. 2. Редкометальные месторождения Кировоградского блока. 3. Месторождения и рудопроявления золота на Украинском щите. 4. Месторождения и рудопроявления меди. 5. Кварцевые жилы Украинского щита.

Предполагается, что именно эти объекты после всестороннего изучения и детальной разведки могут привести к зарождению и развитию в Украине новых отраслей: редкометальной, золоторудной, меднорудной и кварцевой.

6. Судьба минералогии в Украине определится эффективностью взаимодействия многих факторов — внутренних и внешних, объективных и субъективных. Кардинальный вопрос — минералогия будет ведущей фундаментальной наукой или она будет терять свое естественно самостоятельное значение, приобретая несвойственный ей статус вспомогательной, второстепенной дисциплины?

Конечная цель — возвышение минералогии на уровень государственных задач.

Литература

1. *Вернадский В. И.* Задачи минералогии в нашей стране (1917—1927) // *Природа*, 1928. № 1. С. 21—40.
2. *Павлишин В. І.* Шляхи розвитку та доля мінералогії в Україні // *Мінерал. журн.*, 2009. № 4. С. 5—14.
3. *Павлишин В. І., Платонов О. М., Брик О. Б. та ін.* Мінералогія в Національній Академії Наук України // *Мінерал. журн.*, 2008. № 3. С. 7—37.
4. *Юшкин Н. П.* История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей. Сыктывкар, 1984. Вып. 102. 52 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ЗОЛОТА НА РАННЕЙ СТАДИИ УГЛЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Л. М. Павлова, Н. Г. Куимова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

pav@ascnet.ru

Одной из причин пристального внимания исследователей к органическому веществу является достоверный факт обнаружения значительных количеств благородных металлов и редких элементов в угленосных толщах разного генезиса [1—3], вследствие чего, например, бурые угли в последнее время рассматривают как нетрадиционный источник благородных металлов. Механизмы формирования благороднометаллоносного оруденения в угленосных структурах разные и обусловлены совокупностью факторов: условиями их образования, составом исходного растительного сырья, условиями его разложения на торфяной стадии, сопряженностью с золотоносными структурами. Считается, что «рудообразование в угленосных впадинах может происходить на стадиях осадко(торфо)-накопления, диагенеза органического вещества или же иметь эпигенетический характер», и металлы могут поступать разными путями — с водными и воздушными потоками в виде минералов, с поверхностными и подземными водами — в ионной форме [4]. Есть сведения о приуроченности аномальных содержаний золота к малозольным торфам и углям [5, 6], тогда как нет сведений о поведении гидроксохлоридных комплексов золота с высокозольной органической матрицей низинных торфов. Накопление торфяных залежей, как известно, происходит за счёт неполной деструкции растительных остатков в болотных системах и является начальной стадией углеобразовательного процесса.

Высокие концентрации золота установлены в бурогольных месторождения Зейско-Буреинского бассейна [7, 8]. С целью выяснения возможности концентрирования золота на ранней стадии углеобразовательного процесса нами были проведены модельные эксперименты, имитирующие инфильтрацию водных растворов ионного золота через органическую массу низинного торфа.

В качестве экспериментального материала использовали высокозольный (содержание золы по горизонтам составляет от 31 до 56 % на сухую навеску) низинный торф притеррасной части высокой поймы реки Зей. Условия эксперимента были унифицированы: высушенные до воздушно-сухого состояния навески торфа (1 г) из разных горизонтов (0—10, 50—60, 100—110, 170—180, 180—190 см) гомогенизировали и помещали в конические воронки. В качестве подложки использовали обеззоленные фильтры с белой лентой. Ежедневно в течение 80-ти суток по каплям прибавляли 3 мл раствора ионного золота (HAuCl_4) с концентрацией золота 5.855 мкг/мл. Через определённые промежутки времени (1, 3, 10, 30, 80 суток) отбирали аликвоты просачивающегося через слой торфа раствора для определения содержащегося в нём остаточного количества золота атомно-абсорбционным

методом (спектрофотометр Hitachi 180-50), учитывая при этом сорбцию золота фильтром-подложкой. По окончании эксперимента методами растровой электронной микроскопии и локального рентгеновского микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL-6390, энергодисперсионный анализатор INCA-Oxford) исследовали ультраструктуру частиц торфа.

После 80-дневной инфильтрации золотосодержащего раствора через органический материал торфа количество сорбированного золота в навесках варьирует от 165 до 286 мкг/г, достигая максимума на глубине 100—110 см (рис. 1, а). Степень извлечения золота из общего объёма инфильтрованного раствора также изменяется от 29 до 40 % с максимумом для наиболее гумусированного горизонта 100—110 см (рис. 1, б).

Методом электронной микроскопии обнаружено присутствие наночастиц золота (рис. 2, а) в пробах торфа из нижних горизонтов, что свидетельствует о восстановлении ионного золота органической матрицей торфа (рис. 2, б, в). Выполненные нами ранее эксперименты [9] показали возможность восстановления ионного золота разными фракциями органического вещества торфа — малозольными препаратами

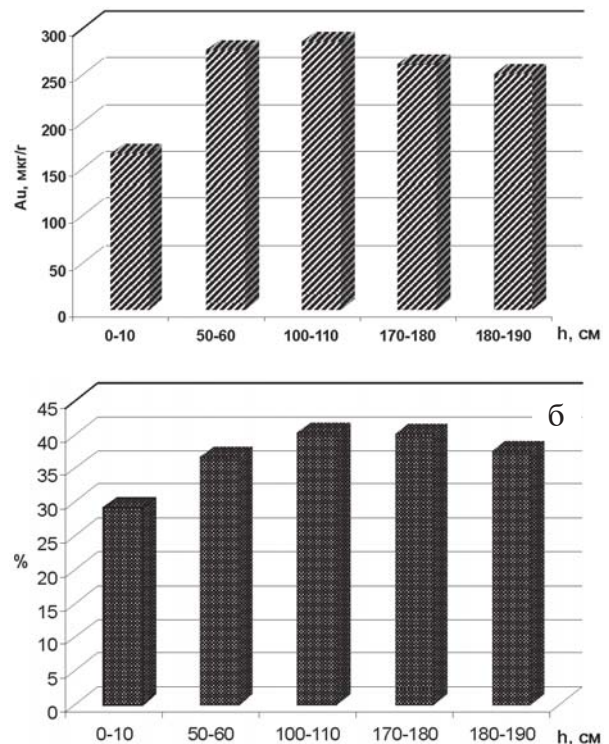


Рис. 1. Концентрирование золота органическим веществом торфа из разных горизонтов через 80 суток: а — сорбция ионного золота (мкг/г); б — степень извлечения золота из общего объёма инфильтрованного раствора

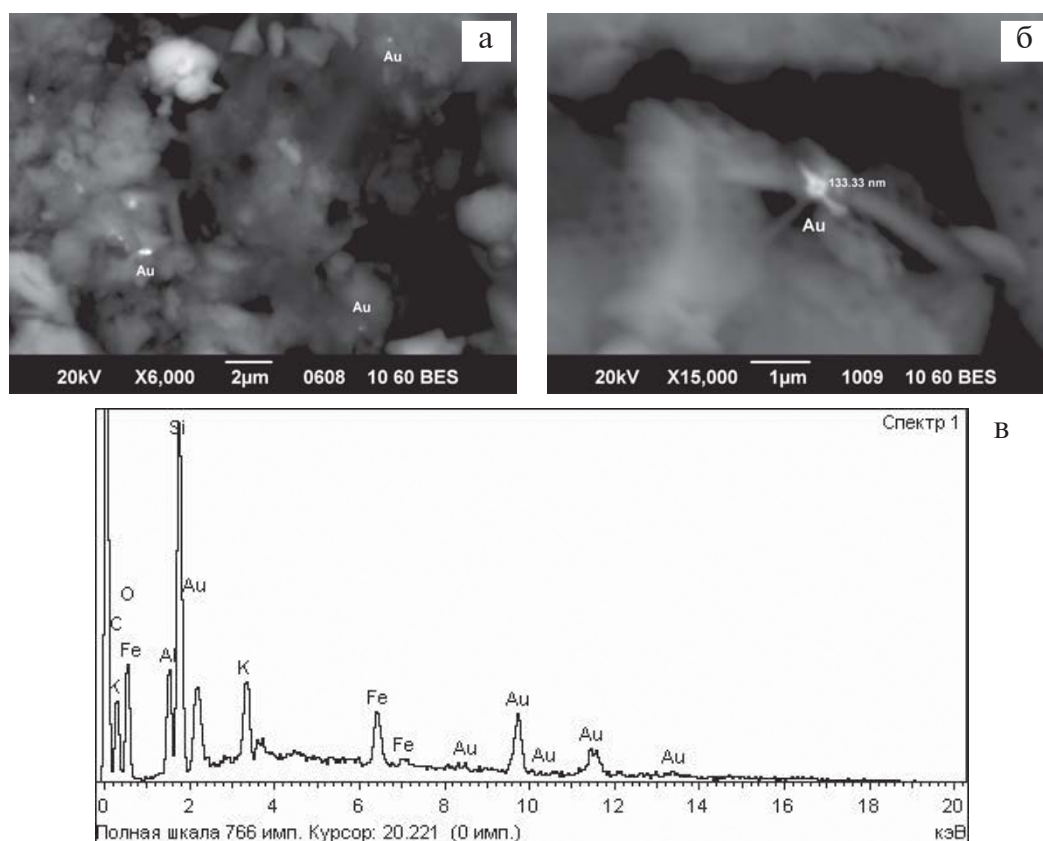


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности частиц торфа: а — общий вид с наночастицами золота; б — ультраструктура поверхности наночастицы золота; в — энергодисперсионный спектр наночастицы золота

ми гуминовых кислот (ГК) и негидролизованного остатка. Результаты модельного эксперимента свидетельствуют о потенциальной возможности накопления золота в природных условиях высокозольным органическим веществом.

Таким образом, результаты эксперимента подтверждают потенциальную возможность накопления золота на ранней стадии углеобразовательного процесса — на стадии торфонакопления в условиях инфильтрации золотосодержащих растворов через торфяную залежь. Максимальная концентрация золота может происходить в средней части торфяной залежи, что связано с наибольшим содержанием здесь ГК. Скорость обогащения торфа золотом будет зависеть от типа торфа, кислотности питающих растворов и содержания в них золота, а также характера растений-торфообразователей и степени их гумусированности.

Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 09-1П16-07) и Президиума ДВО РАН (проект 09-11А-08-434).

Литература

1. Середин В. В. Золото и платиноиды в германий-угольных месторождениях: формы нахождения, условия накопления, перспективы освоения // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов: Мат. Всерос. симп. М.: ООО «Связь-Принт». 2002. С. 374—379.
2. Арбузов С. И., Маслов С. Г., Рихванов Л. П., Судыко А. Ф. Формы концентрирования золота в углях // Геология и охрана недр. 2003. № 3. С. 15—20.
3. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Золото в углях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2004. Вып. 116, № 5. С. 80—109.
4. Середин В. В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49, № 1. С. 3—36.
5. Арбузов С. И., Рихванов Л. П., Левицкий В. М. Золото в углях Сибири // Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология: Тезисы III Всерос. симпозиума. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН. 2004. С. 16—18.
6. Арбузов С. И., Рихванов Л. П., Маслов С. Г. и др. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Изв. Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 7. С. 25—30.
7. Кузьминых В. М., Сорокин А. П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН. 2004. № 2. С. 113—119.
8. Сорокин А. П., Кузьминых В. М., Рождествова В. И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // Докл. АН, 2009. Т. 424, № 2. С. 239—243.
9. Куимова Н. Г., Носкова Л. П., Павлова Л. М. Экспериментальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов восточной Азии: сборник докладов Всерос. науч. конф. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2010. С. 229—231.

ПЛАГИОКЛАЗЫ АЛЛИВАЛИТОВ – ОСОБЕННОСТИ ЗОНАЛЬНОСТИ И ЕЕ ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

О. В. Парфенова, И. А. Бурикова

Московский государственный университет, Москва

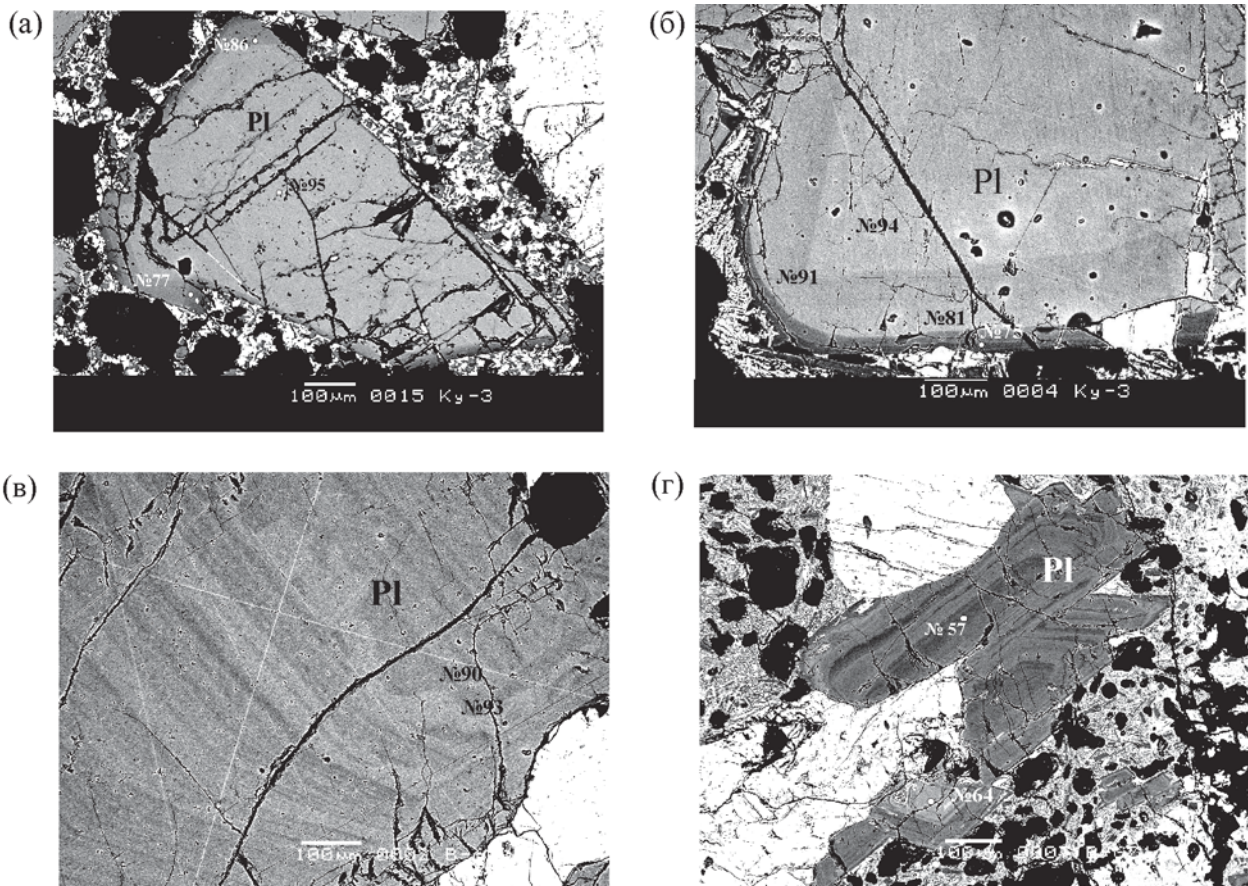
ovp@geol.msu.ru

Алливалиты — широко известные крупнозернистые оливин-анортитовые породы интрузивного облика, встречающиеся локально в зоне активного островодужного вулканического фронта. Совместно с вмещающими их вулканитами они относятся к ультраизвестковой низкощелочной магматической серии, образующей крупные долгоживущие вулканические постройки центрального типа, прошедшие кальдерную стадию развития. К такому типу построек относятся все вулканы, характеризующиеся выбросами алливалитов: на Кунашире — Головина и Менделеева, на Итуруп — Кудрявый, на Симушире — Заварицкого, на Камчатке — Ксудач и др. [1]. На ранних этапах извержения таких вулканов преобладают коровые ксенолиты разнообразного состава, в то время как алливалиты появляются только в заключительную фазу формирования постройки, образуя массовый выброс на стадии образования кальдеры.

Минеральные парагенезисы алливалитов образуют устойчивую ассоциацию высококальциевого плагиоклаза с относительно железистым оливином и пироксеном, близкую вмещающим их основным поро-

дам известково-щелочного ряда. Изучение их состава показало, что именно плагиоклазы [2] несут главную генетическую информацию в образовании алливалитов, которые наиболее наглядно отражают ход магматического процесса.

Плагиоклазы анортитового состава (An 90-97), слагающие нередко до 80 % объема породы, имеют необычный и постоянный вид зональности. Микрондовое исследование показали, что такие плагиоклазы состоят из ядра (An 94-95), занимающего 95-98 % площади зерна, и двух узких краевых зон (An 81-86 и An 75-77), (см. рисунок, а, б). В редких случаях (см. рисунок, б) слабое изменение состава (An 94-91) наблюдается и в пределах ядра зонального плагиоклаза. Особенности такой необычной зональности хорошо видны при сравнении алливалитов с вмещающими их андезибазальтами (см. рисунок, в, г), плагиоклазы которых обладают колеблющейся или более сложной повторяющейся зональностью. Однако, несмотря на различие в характере зональности плагиоклазов алливалитов и вмещающих их пород, они образуют единый эволюционный ряд от An 95 до An 56 (см. табли-



Характер зональности плагиоклазов в алливалитах (а, б) и андезибазальтах (в, г). Цифрами показаны % содержания анортитового компонента

Составы плагиоклазов из алливалитов и андезибазальтов

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Оксиды									
SiO ₂	45.85	44.88	53.58	49.93	50.38	53.76	56.81	44.19	50.50
Al ₂ O ₃	34.59	34.90	28.35	31.68	31.62	29.23	26.98	35.43	30.28
FeO _{общ.}	0.65	0.40	0.70	0.76	0.92	1.00	1.47	0.71	1.54
CaO	18.28	18.73	11.56	15.24	14.82	12.28	10.37	19.19	14.28
Na ₂ O	1.37	0.94	4.44	2.88	2.99	4.38	5.29	0.58	3.41
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.17	0.30	0.20	0.19
∑	100.7	99.9	98.9	100.5	100.9	101.0	101.6	100.3	100.2
%Ап	90	93	57	74	72	59	50	95	70

Продолжение таблицы

№ анализа	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Оксиды									
SiO ₂	49.41	48.51	44.29	51.13	54.73	52.71	44.16	46.88	48.89
Al ₂ O ₃	31.09	31.40	35.24	30.65	28.17	29.22	35.98	34.01	31.78
FeO _{общ.}	1.44	1.21	0.77	1.03	1.01	1.33	0.55	0.66	0.74
CaO	15.61	15.54	18.98	14.64	11.55	13.26	19.22	17.65	15.87
Na ₂ O	2.67	2.58	0.53	3.41	4.77	3.87	0.72	1.65	2.49
K ₂ O	0.28	0.00	0.00	0.24	0.28	0.31	0.00	0.00	0.16
∑	100.5	99.2	99.8	101.1	100.7	100.7	100.6	100.9	99.9
%Ап	77	77	94	71	56	64	95	86	77

Примечание. 1—7 андезибазальты, 8—11 алливалиты вулкана Менделеева, 12—18 — алливалиты вулкана Ксудач (14 — микролит). Микронзондовые исследования плагиоклазов выполнены с помощью энергодисперсионного анализатора Energy-350 к электронному микроскопу Jeol JSM (кафедра петрологии геологического факультета МГУ, аналитик Е. В. Гусева)

цу), а отмеченные различия в характере зональности свидетельствуют прежде всего о разных условиях их кристаллизации уже на ранних этапах.

Очаговые зоны испытывают прогрессивное расслоение по мере эволюции вулканической постройки. Периодическое поступление в эту зону новых порций магматического расплава способствует образованию конвективных процессов с подъемом и выносом наиболее глубоких затвердевших частей очага. Три зоны с резкими границами состава плагиоклазов алливалитов отражают эту цикличность в развитии вулкана. Они связаны с поступлением наиболее глубокой части расплава, где в равновесных условиях формируется крупное ядро зонального плагиоклаза, с последующим образованием двух тонких краевых зон более кислого состава при пульсационном подъеме расплава на более высокий гипсометрический уровень. Наличие таких включений свидетельствует о длительности эволюции очаговых зон под вулканами, что, согласно последним геофизическим данным [3], отвечает трем уровням глубин-

ности магмообразования островных дуг от 4–8 км, 11–19 км до 15–23 км. Каждый этап подъема расплава отражается в характере наблюдаемой зональности плагиоклазов в алливалитах. Вынос таких включений связан с заключительной взрывной фазой формирования постройки, завершающийся нередко образованием кальдеры.

Литература

1. Фролова Т. И., Бурикова И. А., Дриль С. И. и др. Природа низкокремнеземистых оливин-анортитовых включений и условия их формирования // Тихоокеанская геология, 1989. № 6. С. 85–95.
2. Vance J. A. Zoning in igneous plagioclase: normal and oscillatory zoning. Am.J.Sci., 1962. V. 260. № 10. P. 746–758.
3. Злобина Т. М. Влияние «маятниковых» дислокаций на развитие гидротермальных рудообразующих систем в вулканических областях // Материалы XXI Международной конференции памяти акад. В. И. Смирнова. М.: МГУ, 2010. С. 193.

ШКАЛА КонтРАСТНОСТИ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

А. В. Пахневич

Палеонтологический институт РАН, Москва

alvpb@mail.ru

В настоящее время рентгеновская компьютерная микротомография имеет множество сфер использования. Это пищевая промышленность, электроника, материаловедение, бумажная промышленность, производство микрооборудования, полимеров, стройматериалов, медицина, биология, геология, палеонтология, минералогия и т. д. Различные вещества, входящие в состав исследуемых объектов, имеют различную рентгенооптическую плотность. Некоторые объекты необходимо контрастировать с помощью рентгеноконтрастных веществ, обычно это соединения бария, йода, осмия, гадолиния, молибдена, вольфрама [1, 2]. Объекты геологии и палеонтологии, наоборот, хорошо контрастны. Но в изучаемой породе или ископаемой раковине могут встречаться минералы, имеющие сходную или близкую контрастность, что может сводить результативность исследований к нулю. Контрастность объектов определяет несколько факторов: химический состав, а точнее, атомные номера элементов, плотность и толщина образца [3]. Чем больше разница атомных номеров элементов в двух сравниваемых веществах, тем больше их контрастность по отношению друг к другу. Эта зависимость была экспериментально продемонстрирована на примере пиритизированного ископаемого в угле, песчанике, известняке, железняке [3]. Теоретически можно предположить контрастность минералов, но проблема оказывается гораздо сложнее, потому что ряд минералов имеет сложный химический, а иногда и переменчивый, состав.

В связи с этим было проведено исследование некоторых минералов и горных пород (всего 59 образцов) с помощью рентгеновского микротомографа Skyscan 1172 в ПИН РАН. Перечень минералов

и пород указан в таблице. Использовались программы Skyscan 1172, TView, NRecon. Все образцы сканировались с использованием Al-фильтра (толщиной 1 мм), при вращении на 360°, с шагом вращения 0.7°, размер пикселей 34.1 мкм, при напряжении 103–104 кВ и силе тока 100 мкА. Дополнительные исследования проводились на СЭМ CamScan-4 с использованием спектрометра. Образцы выбирались близкие по размеру, сканировались попарно. Анализ проводился по цветной шкале color 1 программы TView.

В результате отмечена разная контрастность различных минералов и горных пород. Ее можно было наблюдать в рентгеновских лучах и на виртуальных срезах. На основе этого все исследованные минералы были распределены по 10 уровням контрастности и составлена шкала контрастности (подробно о данном исследовании можно ознакомиться в статье автора [4]) (см. таблицу). В качестве эталона, относительно которого распределялись минералы, был выбран кальцит, как часто встречающийся минерал, особенно в ископаемых объектах. Чем дальше располагаются минералы по уровням контрастности, тем они наиболее контрастны друг с другом. Минералы, попавшие на один уровень, не контрастны друг с другом. Образцы с близких уровней оказались слабоконтрастны. Наиболее контрастными с минералами и породами всех уровней оказались образцы десятого уровня. Это объясняется наличием в их химическом составе элементов с большим атомным номером (начиная с титана). Предположить отсутствие контрастности некоторых минералов можно по их химическому составу, например, кальцита, арагонита и доломита. Но неконтрастными с ними

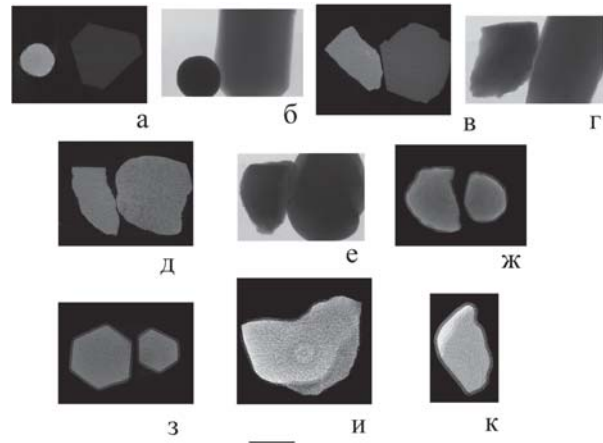
Шкала контрастности минералов и осадочных пород (из: [4] с дополнениями)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Янтарь	Магнезит	Цеолит- стильбит Фенакит	Кварц Опал Глина Аквамарин Сподумен	Лабрадор Корунд Гипс Ортоклаз Хризоберилл Мусковит Амазонит	Кальцит Арагонит Фосфорит Сера Галит Доломит Оливин	Авгит	Апатит Флюорит	Биотит Арфведсонит Вивианит	Гематит Сидерит Родохрозит Барит Галенит Сфалерит Марказит Пирит Целестин Стронцианит Смитсонит Касситерит Церрусит Малахит Гетит Лимонит Пирролизит Тодорокит Рутил

оказались еще сера, галит, оливин, фосфорит. Такие примеры наиболее интересны, поскольку не относятся к легко предсказуемым. Контрастность минералов на примере уровня 10 не зависит от их твердости (варьирует от 1.5 до 7), плотности (варьирует от 3 до 7.6 г/см³) и сингонии (для минералов этого уровня характерно 5 типов сингоний). Попытка увеличить контрастность в отсутствии фильтра, уменьшая напряжение и увеличивая силу тока, не увенчались успехом.

Некоторые минералы имеют разновидности отличающиеся, например, окраской, примесями различных ионов. Были исследованы разновидности кварца (горный хрусталь, аметист, цитрин, морион), гранатов (альмандин, спессартин, гроссуляр, андрадит), полевых шпатов (ортоклаз, лабрадор, амазонит) и турмалинов. Несмотря на наличие примесей ионов элементов с большим атомным номером или различий в химическом составе, все эти разновидности были не контрастны, за исключением турмалина. В одном кристалле турмалина располагались сектора по цвету соответствующие трем разновидностям: шерлу, дравиту и эльбаиту. Эльбаит и дравит не отличались по контрастности, а шерл по отношению к ним был контрастен. Вероятно, контрастность возникла за счет наличия в кристаллической решетке шерла железа, которое отсутствует и в дравите, и в эльбаите (не учитывая примеси) [5]. Высокая концентрация вещества-примеси в определенной части кристалла, невидимая глазом, отмечается на виртуальных срезах, например в случае с фенакитом. Какое количество того ли иного иона или атома начинает влиять на контрастность минералов в микротомографии, установить пока не удалось.

Таким образом, составлена шкала контрастности минералов и горных пород для микротомографических исследований. Помимо минералов со сходным химическим составом, неконтрастными могут быть и минералы, отличающиеся по химическому составу. Меняя напряжение, силу тока и убирая фильтр, увеличить контрастность не удалось. Важную роль для контрастности в составе минерала (породы) играют элементы с атомным номером более 22 (титан). Малая их концентрация не влияет на контрастность.



Примеры контрастности различных минералов и горных пород.

а — кварц (справа) и марказит на виртуальном срезе; б — кварц (справа) и марказит в рентгеновских лучах; в — арагонит (слева) и кварц на виртуальном срезе; г — арагонит (слева) и кварц в рентгеновских лучах; д — арагонит (слева) и фосфорит на виртуальном срезе; е — арагонит (слева) и фосфорит в рентгеновских лучах; ж — андрадит (слева) и альмандин на виртуальном срезе; з — горный хрусталь (справа) и морион на виртуальном срезе; и — кристалл турмалина, с секторами соответствующими эльбаиту, дравиту и шерлу (темный сектор) на виртуальном срезе; к — фенакит с включением иного минерального состава (светлый сектор), виртуальный срез. Черная линия соответствует 1 см

Литература

1. Прокоп М., Галански М. Спиральная и многослойная компьютерная томография. М.: МЕДпресс-информ, 2006. Т. 1. 414 с.
2. Jones A. S. Preparing Specimens for X-ray Microtomography / SkyScan User Meeting. Antwerp. Programm, Abstract book, Picture Contest., 2008. P. 13.
3. Методика палеонтологических исследований. М.: Мир, 1973. 392 с.
4. Пахневич А. В. О результативности микротомографических исследований палеонтологических объектов // Современная палеонтология. Классические и новейшие методы-2009. М.: ПИН РАН, 2009. С. 127—141.
5. Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 204 с.

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА ХЕЙРОВСКИИТА $Pb_6Bi_2S_9$ (ВУЛКАН КУДРЯВЫЙ, О. ИТУРУП, РОССИЯ)

Н. В. Первухина¹, С. В. Борисов¹, С. А. Магарилл¹, Н. В. Куратьева¹,
Н. Н. Мозгова², И. В. Чаплыгин²

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск; *borisov@niic.nsc.ru*

²ИГЕМ РАН, Москва; *ichap@igem.ru*

Изучение строения минерала хейровскиита имеет длинную историю. Описан он был в 1971 году [1], кристаллическая структура для состава $Pb_{5.4}Bi_{2.42}Ag_{0.18}S_9$ определена в 1974 году [2] и далее подробно обсуждена и уточнена в [3]. Последние данные по структуре синтетического хейровскиита состава $Pb_6Bi_2S_9$ опубликованы в 2010 году [4]. В нашем распоряжении имелись образцы этого минерала из экспозиций фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова, Россия). Состав по данным элементного анализа привел к формуле $Pb_6Bi_2S_9$, совпадающей с формулой синтетического соединения. Представляло интерес выполнить независимое структурное определение, дополняющее ранее полученные сведения об этой действительно интересной структуре.

Дифракционные данные получены с кристалла размером $0.15 \times 0.04 \times 0.01$ mm по стандартной методике при 293 К (дифрактометр Bruker Nonius X8 Apex с 4K CCD детектором, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование). Параметры ячейки: $a = 4.1457(1)$, $b = 13.7421(5)$, $c = 31.5005(12)$ Å, $V = 1794.6(1)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 7.216$ г/см³, пр. гр. *Smc*, $R = 0.0405$. Структура соединения расшифрована прямым методом [5] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX97 [6]. Выполненное независимо структурное определение привело фактически к тем же результатам, что и в работе [4] для синтетического соединения $Pb_6Bi_2S_9$. Координаты базисных атомов и основные межатомные расстояния приведены в табл. 1–2.

Таблица 1

Атомные и эквивалентные изотропные тепловые параметры (A^2) для структуры хейровскиита

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb(1)	0	0.4204(1)	0.25	0.048(3)
Pb(2)	0.5	0	0	0.0163(1)
Pb(3)	0.5	0.7285(1)	0.0582(1)	0.0171(1)
Bi	0.5	0.8181(1)	0.6748(1)	0.0197(1)
Pb(4)	0.5	0.5444(1)	0.6189(1)	0.0173(1)
S(1)	0	0.4123(2)	0.5855(1)	0.0159(5)
S(2)	0.5	0.6386(2)	0.5268(1)	0.0152(5)
S(3)	0	0.7795(4)	0.25	0.021(9)
S(4)	0.5	0.4443(2)	0.6955(1)	0.0174(5)
S(5)	0	0.6745(2)	0.6460(1)	0.0215(6)

Практически одинаковая рассеивающая способность атомов Pb и Bi в дифракции рентгеновских лучей не дает возможности непосредственно различить их в кристаллической структуре хейровскиита. Это было сделано с учетом особенностей координационного окружения и известной информации по подобным структурам [3, 4].

Катион Pb(1) находится в двухшпачной тригональной призме на линии пересечения двух зеркальных плоскостей симметрии, одна из которых фиксирует микродвойникование слоев структуры. $[PbS_8]$ — призмы имеют общие треугольные грани, образуя колонки вдоль оси x . Остальные координационные полиэдры катионов представлены октаэдрами, образующими трехмерный каркас за счет связей общими ребрами. На рисунке представлена структура хейровскиита в uz -проекции, PbS-полиэдры и связи в BiS-октаэдрах. Цифры обозначают номера базисных атомов Pb. Октаэдр Pb(2) имеет практически идеальную форму, что связано с положением его в пересечении зеркальных плоскостей симметрии. Достаточно близок к идеальному и октаэдр Pb(3). Межатомные расстояния в нем варьируют в пределах чуть больше 0.1 Å, валентные углы — в пределах ~ 3. Существенное разделение расстояний катион-анион

Таблица 2

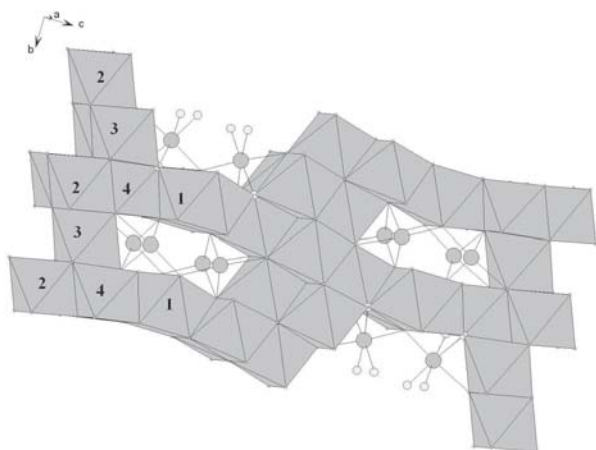
Основные межатомные расстояния в структуре хейровскиита

Pb(1)-S(3)	2.836(4)×2
-S(4)	3.196(2)×4
-S(5)	3.525(4)×2
Pb(2)-S(2)	2.939(2)×4
-S(1)	2.949(3)×2
Pb(3)-S(2)	2.934(2)×2
-S(2)	2.949(3)
-S(1)	2.963(2)×2
-S(5)	3.072(4)
Pb(4)-S(4)	2.711(3)
-S(5)	2.867(2)×2
-S(1)	2.951(2)×2
-S(2)	3.177(2)
Bi-S(3)	2.723(3)
-S(4)	2.868(2)×2
-S(5)	3.002(2)×2
-S(1)	3.097(3)

на укороченные — 2.723 Å, 2.868 Å × 2 и более длинные — 3.002 Å × 2, 3.097 Å было основанием для размещения в следующем катионном октаэдре преимущественно катиона Bi^{3+} . Аналогичная ситуация и в последней катионной позиции, условно обозначенной как Pb(4). Фактически проблему распределения катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} по этим двум позициям надо считать открытой.

Сопоставляя наши результаты с результатами детально проанализированной структуры синтетического хейровскиита такого же состава [4], отметим, что они отличаются трактовкой позиции Pb(2), в которой в синтетическом кристалле предполагается присутствие Bi наряду с Pb. Реальные различия структур могли возникнуть из-за разных условий образования природных и синтетических кристаллов. Однако в целом независимое определение структуры природного хейровскиита весьма хорошо согласуется с данными по синтетическому кристаллу.

Возвращаясь к предложенному выше распределению Pb^{2+} и Bi^{3+} по катионным позициям, считаем возможным предложить развернутую кристаллохимическую формулу исследованного кристалла природного хейровскиита: $\text{Pb}_4\text{Pb}_4\text{Pb}_8(\text{Bi}, \text{Pb})_8(\text{Pb}, \text{Bi})_8\text{S}_{36}$, в которой из двух последних восьмикратных катионных позиций в первой, видимо, преобладает Bi, во второй — Pb.



Независимое структурное определение еще одного природного образца хейровскиита состава $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ подтвердило практически полную идентичность его структуры со структурой синтетического соединения такого же состава. Присущая многим структурам сульфидов зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная к короткой трансляции (~ 4 Å), играет роль главного структурообразующего фактора, упорядочивающего позиции всех атомов структуры. Псевдогексагональная геометрия катионной и анионной матриц и наличие вакансий объясняют факт сопряжения в единой структуре строительных блоков PbS-типа двух ориентаций.

Структура хейровскиита демонстрирует один из вариантов компромисса сил, обеспечивающих ближний порядок в размещении атомов, и сил, организующих дальний порядок, т.е. собственно кристаллическое состояние вещества.

Работа поддержана РФФИ, грант № 11-05-00344.

Литература

1. Klominsky, J., Rieder, M., Kieft, C., Mraz, L. Heyrovskýite, $6(\text{Pb}_{0.86}\text{Bi}_{0.08}(\text{Ag}, \text{Cu})_{0.04})\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ from Huky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest // Mineral Deposita, 1971. V. 6. P.133–147.
2. Takeuchi, Y. & Takagi, J. The structure of heyrovskyite, $(6\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3)$ // Proceedings of the Japan Academy. 1974. V. 50. P. 76.
3. Makovicky, E., Mumme, W. G., Hoskins, B. F. The crystal structure of Ag-Bi-bearing heyrovskyite // Can. Mineral., 1991. V. 29. P. 553–559
4. Olsen, L. A., Friese, K., Makovicky, E. et al. Pressure induced phase transition in $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ // Phys. Chem. Minerals, 2010. DOI 10.1007/s00269-010-0376-1 123 ORIGINAL PAPER. Published online: 18 May 2010.
5. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M. et al. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement // J. Appl. Cryst., 1999. V. 32. P. 115–119.
6. Sheldrick, G. M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures // University of Göttingen, Germany, 1997.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО 3Н : 5Q КАННИЦАРИТА ИЗ ФУМАРОЛ ВУЛКАНА КУДРЯВЫЙ (О. ИТУРУП, КУРИЛЫ)

Н. В. Первухина¹, С. В. Борисов¹, С. А. Магарилл¹, Н. В. Куратьева¹, Н. Н. Мозгова²,
И. В. Чаплыгин²

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск; *borisov@niic.nsc.ru*

²ИГЕМ РАН, Москва; *ichap@igem.ru*

Редкая свинцово-висмутовая сульфосоле минерал канницарит, открытый в 1925 году как продукт возгонки фумарол в кратере Фосса на о-ве Вулкано (Эолийский архипелаг, Италия) [1], четверть века считался дискредитированным, но затем был восстановлен как самостоятельный минеральный вид на основе синтеза и рентгеновских данных [2]. При этом в его структуре были установлены две несоразмерные моноклинные подрешетки, различающиеся одним параметром элементарной ячейки (*a*) при совпадении остальных. Позже несоразмерность в плоскости слоя была подтверждена расшифровкой кристаллической структуры канницарита [3].

Несоразмерные слои в структуре канницарита представлены двумя типами, которые регулярно чередуются. Один из них Q-слой с псевдотетрагональной подъячейкой, другой — двоянный октаэдрический H-слой с псевдогексагональной подъячейкой. Состав этих слоев $[Me_2S_2]$ и $[Me_4S_6]$, соответственно, где Me — Pb и Bi. В направлении несоразмерности некоторое число ячеек H-слоя может по принципу нониуса совпадать с некоторым числом ячеек Q-слоя. Периодичная повторяемость этих совпадений позволяет определять крупную истинную ячейку минерала.

На основании структурных исследований канницарита были установлены гомологи с разным совпадением Q и H ячеек [3,4]. Из них гомологи 7H:12Q и 10H:17Q рассматривались как потенциальные крайние члены области составов канницарита (соответствующие формулы $Pb_{12}Bi_{14}S_{33}$ и $Pb_{17}Bi_{20}S_{47}$). Кристаллическая структура гомолога 7H:12Q недавно весьма детально изучена [7].

Находка новой редкометалльной разновидности канницарита и ее достаточно широкое распространение в фумарольных образованиях вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курилы) позволила провести комплексные исследования и, в частности, определить ее кристаллическое строение и сравнить его с ранее полученными результатами.

Из достаточно большого числа испытанных кристаллов только для одного удалось получить удовлетворительную дифракционную картину. Химический состав образцов этой группы определялся на микроанализаторе Camebax SX-50 (аналитик И. А. Брызгалов). Данные двух анализов образцов: Pb 28.25, 29.18; Bi 44.31, 44.98; S 16.44, 17.20; Cd 4.68, 4.70; In 1.49, 1.78; Se 1.59, 2.61 (вес. %). По сравнению с другими образцами канницарита из эксгаляций фумарол вулкана Кудрявый данные образцы содержат максимальное количество Cd и In при относительно малом количестве селена. В расчете на 14 анионов химический ана-

лиз дает формулу $(Pb_{3.54}Cd_{1.06})_{\Sigma 4.60}(Bi_{5.45}In_{0.29})_{\Sigma 5.74}(S_{13.30}Se_{0.70})_{\Sigma 14}$. В элементарной ячейке содержатся две формульных единицы. Некоторый недостаток катионов характерен для анализов подобных соединений и, вероятно, связан со спецификой аналитических процедур.

Дифракционные данные получены с кристалла размером 0.42×0.02×0.01 мм по стандартной методике при 293 К (дифрактометр Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD детектором, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование). Параметры ячейки: $a = 15.4172(9)$, $b = 4.0582(2)$, $c = 20.8071(12) \text{ \AA}$, $b = 98.031(2)^\circ$, $V = 1289.05(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 6.885 \text{ г/см}^3$, пр. гр. $P2_1/m$, $R = 0.044$. Структура соединения расшифрована прямым методом [5] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX97 [6].

Кристаллографические данные исследуемого образца хорошо согласуются с разработанной схемой строения гомологической серии канницаритов [3, 7]. Параметр *a* представляет собой толщину слоя из псевдогексагональной составляющей (H) структуры типа PbS и контактирующей с ней псевдотетрагональной (Q). Направленный вдоль слоев параметр *c* представляет собой минимальный из возможных вариант согласования трансляций этих слоев, соответственно 7.03 Å и 4.13 Å [3], а именно $3 \times 7.03 \approx 5 \times 4.13$. Таким образом, в принятых обозначениях исследуемый образец в гомологическом ряду получает название 3H : 5Q канницарит, что означает, что его состав $3 \times [Me_4S_6] + 5 \times [Me_2S_2] = Me_{22}S_{28}$. Аналогичное соединение с селеном $Pb_5Bi_6Se_{14}$ известно [8].

Уточнение позиционных и температурных параметров 22-х катионов и 28 анионов привело к межатомным расстояниям, представленным в таблице

Межатомные расстояния M – S (Å) в структуре канницарита

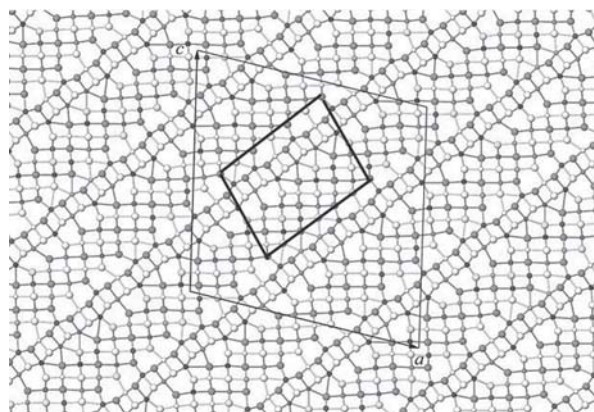
M1-S	2.8339(13) — 2.9420(16)
M2-S	2.8352(19) — 3.0593(16)
M3-S	2.7507(17) — 2.9223(15)
M4-S	2.6492(18) — 3.1290(16)
M5-S	2.8352(19) — 3.0550(14)
M6-S	2.8172(19) — 3.0577(14)
M7-S	2.7384(12) — 3.007(2)
M8-S	2.802(2) — 2.9328(16)
M9-S	2.7371(15) — 2.9900(16)
M10-S	2.6942(18) — 2.9690(15)
M11-S	2.7056(19) — 2.995(2)

($R = 0.044$). Незначительное понижение R -фактора происходит при разбавлении серы селеном в позициях S7 и S6. Попытки выделить катионные позиции со значительным количеством более легких Cd и In не привели к успеху. Среди координационных полиэдров серы есть весьма близкие к правильным октаэдрам (позиции M1, M3, M8, M9), где не может находиться катион со стереохимически активной неподеленной парой электронов. Остальные катионные позиции, особенно M2, M5, M6 это допускают. Поскольку и Pb^{2+} и Bi^{3+} могут иметь неподеленные электронные пары, разделить их по этому признаку с гарантией 100 % не представляется возможным. Полагая, что вероятность образования неподеленной пары у Bi^{3+} больше, можно предложить такое распределение катионных позиций: в правильных октаэдрах преимущественно Pb, в M2, M5, M6 — преимущественно Bi, в остальных возможна смесь обоих сортов.

Проекция структуры канницарита вдоль b -оси приведена на рисунке. Показаны элементарные ячейки для структур 7H:12Q [7] и 3H:5Q (жирные линии). В более регулярном центральном H-слое октаэдры серы секутся зеркальной плоскостью m , совпадающей с плоскостью {110} структурного типа PbS, и это единственная зеркальная плоскость, оставшаяся от кубической симметрии PbS. Такая же ситуация и в переходном между H-слоями так называемом тетрагональном слое Q.

Так как в дифракционной картине исследуемого канницарита нет четко выраженного разделения рефлексов на отражения от двух отдельных подрешеток, можно считать этот случай идеальным их сопряжением в рамках единой трансляционной решетки. В этом отличие данной структуры от недавно опубликованной структуры 7H:12Q канницарита с параметрами a и c порядка 40 Å, где такое сопряжение не достигнуто [7].

Работа поддержана РФФИ, грант № 11-05-00344.



Литература

1. Zamboni, F., De Fiore, O. & Carobbi, G. Su un solfobismutito di piombo di Vulcano // Annali R. Osserv. Vesuv. 1924. Ser. 3, V.1. P. 31—36.
2. Graham, A. R., Thompson, R. M. & Berry, L. G. Studies of mineral sulpho-salts. XVII. Cannizzarite // Am. Mineral. 1953. V. 38. P. 536—544.
3. Matzat E. Cannizzarite // Acta. Cryst. 1979. V. B 35. P. 133—136.
4. Makovicky E. The building principles and classification of bismuth-lead sulphosalts and related compounds // Fortschr. Miner. 1981. V. 59. P. 137—190.
5. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M. et al. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P.115—119.
6. Sheldrick, G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures // University of Göttingen, Germany. 1997.
7. Topa, D., Makovicky, E., & Dittrich, H. The crystal structure of 7H : 12Q cannizzarite from Vulcano, Italy // Can. Mineral., 2010. V. 48. P. 483—495
8. Zhang, Y., Wilkinson, A. P., Lee, P. L. et al. Determining metal ion distributions using resonant scattering at very high-energy K-edges: Bi/Pb in $Pb_5Bi_6Se_{14}$ // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 433—441.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. П. Петраков¹, Г. Г. Зайнуллин², В. В. Уляшев³, К. С. Мартюшева¹

¹Сыктывкарский государственный университет, ²Институт химии Коми НЦ УрО РАН,

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

petrakov@syktsu.ru

Развитие материаловедения привело к появлению целого ряда новых материалов — полимеров, керамик и композиционных структур. В промышленности снижается доля металлов, но растет объем используемых полимерных, композиционных и керамических материалов. В настоящее время при изготовлении неорганических материалов интенсивно развивается направление, получившее название нанотехнологии, позволяющее получать материалы на основе сверхтонких дисперсных порошков, размеры частиц которых находятся в пределах от единиц до десятков нанометров [1]. Эти материалы обладают высокой прочностью, тугоплавкостью и коррозионной устойчивостью. Одним из способов получения наноматериалов на основе оксидов различных элементов является метод золь — гель. Золи оксидов кремния, алюминия и других элементов получают главным образом путем гидролиза их органических соединений.

Технология получения образцов, исследуемых в работе, состояла из нескольких этапов. На начальной стадии водный раствор нитрата алюминия обрабатывался металлическим алюминием, в результате чего получался высококонцентрированный золь. Длительная выдержка при комнатной температуре приводила к образованию осадка. Осадок обрабатывался H₂O в условиях кипячения. Получившееся вещество помещали в центрифугу для разделения осадка и жидкой фазы. Последнюю переводили в золь, который в процессе высушивания при комнатной температуре переходил в ксерогель.

Структуру осадка, образовавшегося в центрифуге, и ксерогель исследовали рентгеновскими методами. Дифрактограмма осадка имеет большое число максимумов, что указывает на ее кристаллическую структуру. Для ксерогеля характерно несколько широких дифракционных максимумов, означающих присутствие рентгеноаморфной структуры.

Согласно рентгеноструктурного анализа, осадок имеет кристаллическую структуру бёмита AlO(OH). Ксерогель представляет собой рентгеноаморфное вещество, имеющее ближний порядок с координационными сферами, определенными по формуле Эренфеста [2] $r_1 = 2.9 \pm 0.2$, $r_2 = 4.0 \pm 0.3$ и $r_3 = 5.2 \pm 0.4$ Å.

Порошок осадка состоит из мелких кристалликов, состоящих из разориентированных областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Разориентация является причиной расширения дифракционных максимумов. Кроме того, в порошках возможны микроискажения, т. е. присутствие кристаллов с отличающимися периодами элементарной ячейки, что также сопровождается расширением отражений на диф-

рактограммах. Расширение дифракционных максимумов, вызванное этими причинами, называется физическим. Ширина дифракционных максимумов зависит ещё от неоднородности излучения, геометрии съемки, поглощения образца и других факторов. Расширение, обусловленное этими причинами, называется инструментальным. Мерой оценки ширины дифракционного рефлекса является его, так называемая, интегральная ширина, представляющая собой площадь анализируемого рефлекса.

Размер блоков и микронапряжений может зависеть от направления. Для того, чтобы исключить данную неопределенность, необходимо на дифрактограмме рассматривать отражения разных порядков от одной системы кристаллографических плоскостей. Отражения рекомендуется выбирать с наибольшей разницей дифракционных углов 2θ .

Физическое расширение, вызванное разориентацией блоков (β_0) и микронапряжениями (β_d) можно разделить, пользуясь формулами Селякова—Шерера [3]:

$$\beta_0 = \frac{\lambda}{L \cos \theta},$$

$$\beta_d = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| 4 \operatorname{tg} \theta,$$

где λ — длина волны; L — размер блоков; d — межплоскостное расстояние.

Инструментальное расширение определяется съемкой эталона, в качестве которого в работе использовались отоженные образцы.

Согласно проведенных исследований размер блоков составил (280 ± 10) Å, а величина микронапряжений $\Delta d/d = (7.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$. Полученные цифры указывают на то, что использованная технология позволяет получать гидротированный оксид алюминия, кристаллическая структура которого состоит из блоков с линейным размером в сотни ангстрем и слабыми микронапряжениями.

Работа выполнена в рамках Программ «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2011 годы», проект № 2.1.1/5848, Президиума РАН № 17 09-П-5-1022, НШ 7198.2010.5

Литература

1. Brand P., Dietzmann P. «Amorphous» precursors of α -Al₂O₃: an electron optical study // Crys. Res. Technol. 1992. V. 27. N 4. P. 529–534.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 364 с.
3. Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО Геоинформмарк, 2000. 288 с.

МАЛОУГЛОВЫЕ СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

А. П. Петраков¹, Е. Ф. Кривошапкина², Я. В. Зубавичус³, А. А. Велигжанин³

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

² Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

³ РНЦ «Курчатовский институт», Москва

Мембраны широко применяются для очистки и разделения жидких и газообразных веществ в медицине, биологии, пищевой промышленности и других областях [1]. Повысить качество мембран позволит использование новых неорганических материалов: SiO₂, TiO₂, ZrO₂ и Al₂O₃ [2]. Одним из способов получения наноматериалов на основе оксидов различных элементов является метод золь — гель. Золи оксидов кремния, алюминия и других элементов получают главным образом путем гидролиза их органических соединений. Сущность золь-гель технологии применительно к получению селективных слоев керамических мембран заключается в нанесении композиции, состоящей из золя определенного вещества, связующего, пластификатора и модифицирующих добавок на пористую подложку фильтрующего элемента. Процесс получения пленок достаточно сложный, проходит в несколько стадий, а конечный продукт зависит от ряда факторов, таких как: размер и концентрация частиц в золе, pH среды, вязкость композиции, связанная с ними агрегативная устойчивость золя, а также температурный режим сушки и прокаливании. Существенную помощь в создании технологии получения мембран с заданными свойствами может оказать метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Цель работы состоит в исследовании изменения структуры материалов в процессе получения керамических мембран на основе анализа малоуглового рассеяния синхротронного излучения. В представленной работе пористые мембраны получали на основе Al₂O₃. В качестве связующего вещества использовали водорастворимый полимер — поливиниловый спирт (ПВС). Исследования структуры проведены на синхротронном источнике станции малоуглового рассеяния СТМ «Центра синхротронных исследований и нанотехнологий» РНЦ «Курчатовский институт».

Представим исследуемый объект, в виде агрегатов размера L образованных сферическими частицами радиуса a . Если пренебречь эффектами многократного рассеяния, то интенсивность рассеяния определяется формулой [3]:

$$I(s) = I_0(s) \left[1 + \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right],$$

где s — модуль вектора рассеяния, равный

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

где θ — угол рассеяния; $I_0(s)$ — интенсивность рассеяния одной частицей; $P(r)$ — функция распределения расстояний между частицами.

Анализ формулы указывает на наличие трех областей, в каждой из которых интенсивность рассеяния имеет характерный вид.

При малых s ($s \ll L^{-1}$) имеет место режим рассеяния Гинье. В этой области излучение рассеивается всем агрегатом, представляющим собой некий бесструктурный объект. Зависимость интенсивности от модуля вектора рассеяния имеет вид [4]:

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{s^2 R_g^2}{3},$$

где R_g — радиус инерции, характеризующий распределение рассеивающей материи относительно центра массы агрегата. Он находится из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln I(s)$ от s^2 . Радиус инерции связан с характерными размерами агрегатов. Для шара радиуса R связь имеет вид [5]:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2.$$

Для средних s ($a^{-1} \gg s \gg L^{-1}$) наблюдается фрактальный режим рассеяния:

$$I(s) \approx A s^{-D},$$

где D — фрактальная размерность, показывающая распределение массы в пространстве. Она оценивается из наклона графика $I(s)$ от s в логарифмических координатах. Для агрегатов, состоящих из сферических частиц $1 \leq D \leq 3$.

В области больших s ($s \geq a^{-1}$) имеет место режим Порода, в котором падающий пучок взаимодействует с отдельными частицами агрегата и обычно рассеивается их поверхностью. Падение интенсивности подчиняется уравнению:

$$I(s) \approx B s^{-4}.$$

Малоугловые исследования проводились с коллимационной системой по Кратки на излучении $\lambda = 1.537 \text{ \AA}$ в интервале изменения модуля вектора рассеяния $s = 2.36 \cdot 10^{-5} \div 0.28 \text{ \AA}^{-1}$. Данный интервал служит критерием пределов разрешения, поскольку связан с размерами рассеивающих объектов (δ) формулой: $s = 2\pi/\delta$. Таким образом, эксперименты позволяли изучать объекты с линейными размерами от 2 до 26600 нм. Исследовали исходное композиционное вещество и изменение его в процессе термической обработки при температурах 180, 390, 460 и 700 °С.

Зависимость интенсивности рассеяния от s в двойных логарифмических координатах указывают на наличие областей, в которых выполняется условие Порода. У исходного вещества начало области лежит вблизи точки $s \approx 0.019 \text{ \AA}^{-1}$, с повышением температуры до 180 °С значение точки не изменилось. При температуре 390 °С начало области сдвинулось в точку 0.0924 \AA^{-1} , дальнейшее повышение температуры существенно не влияло на ее положение. Исходя из этих данных, следует, что размер рассеивающих частиц исходного вещества составляет $a \approx 5$ нм. Повышение температуры до 180 °С не влияет на размер частиц. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению их раз-

мера до величины менее 2 нм, что лежит за границей разрешения проведенного исследования.

На графиках зависимости s^2I от s присутствует максимум у образцов после обработки при температуре 460 и 700 °С, у остальных образцов он отсутствует. Угловое положение его (s_m) связано с радиусом инерции соотношением $R_g = (3)^{1/2}/s_m$ [6]. Данное рассеяние присутствует в области Гинье. Положение точки s_m не меняется с температурой и указывает на $R_g = 2.5$ нм. Если предположить, что рассеивающие области имеют сферическую форму, то их радиус составляет 3.2 нм.

Между областями Гинье и Порода существует фрактальная область. Тангенс угла наклона зависимости I от s в логарифмических координатах близок к 3. Фрактальная размерность $D = 3$ указывает на наличие кластеров в форме «розочек», что характерно для структур с разной пористостью [6].

Сравнение размеров частиц рассеивающих в областях Гинье и Порода указывает на наличие частиц двух сортов, одним из которых могут быть поры.

Работа выполнена в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2011 годы», проект № 2.1.1/5848.

Литература

1. Mulder M. Basic principles of membrane technology. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1995.
2. Каграманов Г. Г., Назаров В. В., Чупис Р. А. Получение и свойства ультрафильтрационных керамических мембран. // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 3. С. 22–25.
3. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты. // УФН. 1989. Т. 157. В. 2. С. 339–357.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 364 с.
5. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
6. Василевская Т. Н., Антропова Т. В. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 12. С. 2386–2393.

КРИСТАЛЛЫ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ КАК МОДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ

Н. Н. Пискунова

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

Покорив множество вершин, даже «заглянув» в наномир, приборы современной научной лаборатории все еще неспособны управлять временем. Поэтому даже с их помощью невозможно полностью проследить процессы образования и преобразования кристаллов минералов, которые длятся порой десятки и сотни лет. Кроме того, большинство природных кристаллов формируется в условиях высоких давлений и температур. Реконструкция таких условий вполне возможна, но вот высокоразрешающие наблюдения за протекающими элементарными процессами затруднены. Поэтому изучение процессов кристаллообразования в растворе давно и успешно проводят с помощью модельных кристаллов. Для их получения, как правило, используют прозрачные растворы солей органических и неорганических соединений, кристаллизация из которых протекает относительно быстро. В этом отношении заслуженной популярностью пользуются кристаллы алюмокалиевых квасцов [1], дигидрофосфатов аммония (ADP) и калия (KDP) [3], бифталата калия, хлоридов натрия и калия [3], и многие другие. В последнее десятилетие основной упор делается на изучение механизмов кристаллизации белков, в том числе вирусов и различных ферментов. Так, исследования роста кристаллов лизоцима группой Л. Н. Рашковича (МГУ), кроме понимания механизмов кристаллизации этого весьма важного для защиты человека от бактерий фермента, позволили также проверить и дополнить некоторые фундаментальные для кристаллогенезиса понятия [4].

П. Г. Векилов с соавторами (Университет Хьюстона) много лет занимается изучением кинетики и динамики роста инсулина, ферритина и других белковых кристаллов, в том числе в связи с механизмами кластерного зародышеобразования [5]. Эти и множество подобных исследований, как правило, проводятся с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Ведь на сегодняшний день АСМ является единственным инструментом, позволяющим на уровне единиц нанометров наблюдать поверхность кристалла непосредственно в процессе его роста из раствора. Белковые кристаллы хороши тем, что имеют относительно большой размер структурных единиц, это удобно для изучения основных механизмов роста, которые у природных и синтетических, у органических и неорганических кристаллов одни и те же.

Для решения задач экспериментальной минералогии с помощью атомно-силовой микроскопии нами были проведены эксперименты по прямому наблюдению роста и растворения кристаллов диоксида ($C_{10}H_{10}N_2O_4$, гидроксиметилхиноксалиндиоксид). Наш выбор обусловлен доступностью этого препарата, его однопроцентный раствор широко применяется в медицине для лечения гнойной бактериальной инфекции. В запаянных аптечных ампулах с таким раствором, в холодильнике при температуре +5 °С за двое суток вырастают кристаллы размером до 2–3 мм (рис. 1).

Важным преимуществом для съемок с помощью АСМ является то, что раствор диоксида прозрачен

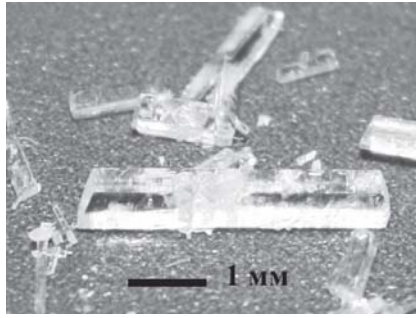


Рис. 1. Кристаллы, выращенные из противомикробного 1 % раствора диоксидина $C_{10}H_{10}N_2O_4$

ный и не «мылкий». Перед каждым экспериментом мы помещали ячейку микроскопа вместе с подклеенным небольшим кристаллом в морозильную камеру, там же до пяти-семи градусов охлаждали ампулу со свежим раствором. Охлаждение необходимо, чтобы поверхность кристалла не испортилась раньше времени. Это позволило в каждом эксперименте зафиксировать картины растворения поверхности. Далее растворение сменялось равновесием, которое вскоре переходило в интенсивный рост.

Полученные изображения показали, что растворение поверхности кристаллов органического соединения диоксидина ($C_{10}H_{10}N_2O_4$), происходит одновременно по двум принципиально разным механизмам: 1) посредством образования полых зародышей на дефектах решетки; 2) послыйным растворением, активированным винтовыми дислокациями. Впервые получены последовательные изображения растворения поверхности диоксидина на дислокационных спиралях различных типов. Изучены различия в скульптуре и поведении многозаходных спиралей, образованных винтовыми дислокациями, находящимися на расстояниях больше (рис. 2) и меньше чем $2\pi r_c$ (r_c – радиус критического зародыша). Показано как форма канала сложной дислокации зависит от расположения каналов слагающих ее одиночных дислокаций одного знака.

Статистической обработкой данных АСМ выявлены существенные различия в тангенциальных скоростях растворения на двух спиральных, состоящих со-

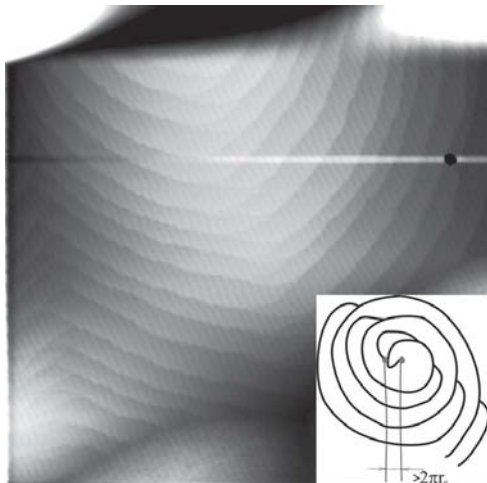


Рис. 2. Спираль роста на грани (100) диоксидина, порожденная двумя дислокациями одного знака, расстояние между которыми больше $2\pi r_c$. Размер участка сканирования 60×60 мкм

ответственно из девяти и четырех винтовых дислокаций. Закручивающиеся вправо ростовые слои левой спирали, на некотором расстоянии от центра сливаются с закрученными влево ступенями правой спирали, и вместе они образуют еще более сложный источник – ростовой аналог дислокационного источника Франка-Рида (рис. 3). Он работает как мельница, постоянно продуцируя замкнутые ступени роста.

Для того чтобы вычислить тангенциальные скорости для такого источника, на каждое изображение накладывалась специальная сетка с привязкой к реперным точкам – выходам дислокаций. Затем снимались координаты точек на пересечении меридианов сетки и контура ступени. Для каждой пары снимков снято более тысячи значений координат. Точность измерения координаты – шаг дискретизации. Для участка сканирования размером 15×15 мкм это всего две сотых нм. Затем были построены распределения по скоростям ступеней для каждой пары снимков. Распределение оказалось бимодальным, поэтому мы разделили результаты отдельно для левой и для правой спиралей. Затем каждое распределение было аппроксимировано к логарифмически нормальному распределению, найдены средние тангенциальной скорости как математическое ожидание, и флуктуации скорости как величина среднеквадратичного отклонения [3]. В результате для тех ступеней, что испускаются левым источником средняя тангенциальная скорость роста на протяжении всего эксперимента почти в два раза больше, чем для ступеней правого источника (рис. 4, а). В целом к концу эксперимента скорость убывает. Почти монотонно убывают и флуктуации скорости и для тех и для других групп ступеней (рис. 4, б). Это означает, что данная система все больше стремится к равновесию – вещества в растворе все прибывает и скоро растворение сменится равновесием. Важным выводом здесь является то, что левая и правая части одного ростового источника, находящиеся на расстоянии меньше микрометра, по-разному влияют на пограничный слой раствора. Нами показано, что в пограничном слое должен существовать такой горизонтальный градиент концентрации вещества, который обеспечивал бы бо-

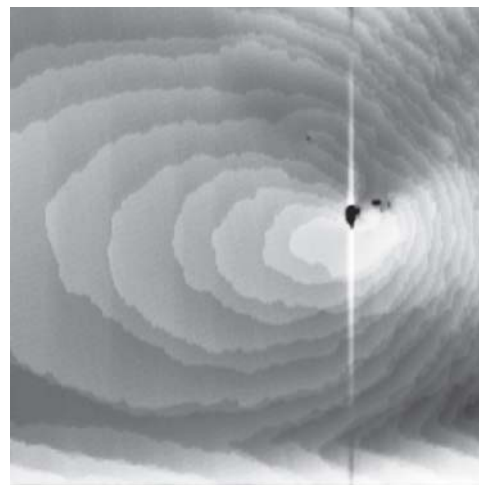


Рис. 3. Ростовой аналог дислокационного источника Франка-Рида на грани (100) кристалла диоксидина. Размер участка сканирования 15×15 мкм. Высота ростовых ступеней $h = 8.8 \text{ \AA}$, тангенциальная скорость ступеней от 3.9 до 8.8 нм/с

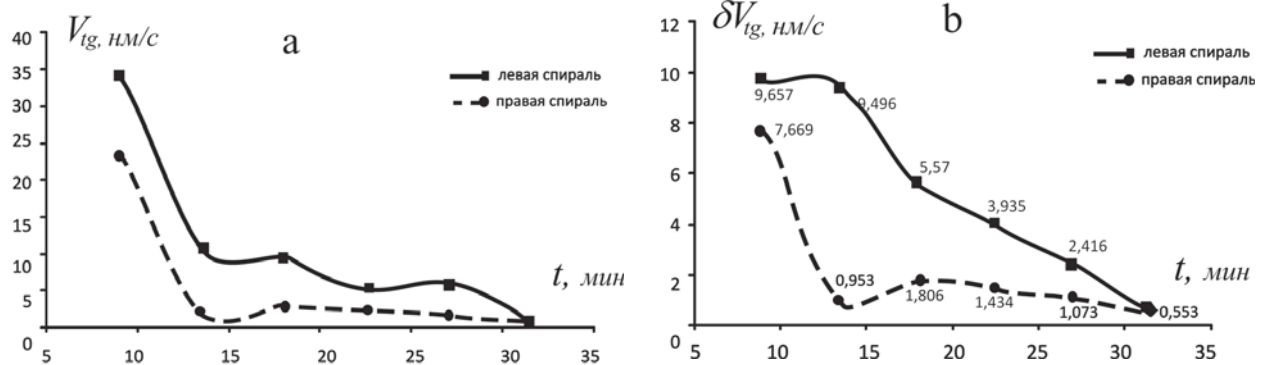


Рис. 4. Средняя тангенциальная скорость (а) и флуктуации средней тангенциальной скорости растворения (б) на ступенях левой и правой спиралей источника Франка-Рида

лее быстрый тангенциальный рост левой спирали при росте и более активное ее убывание при растворении. Этот вывод подтвержден также и для крупных холмиков размером 100 мкм.

Исследования растворения и роста диоксида проведены впервые. Найдено единственное упоминание только о рентгеноструктурных исследованиях кристалла диоксида [6]. Данные полученные Г. Г. Дворянцевой несколько разнятся с нашими расчетами параметров элементарной ячейки моноклинных кристаллов диоксида, которые были проведены Ю. Л. Симаковой при содействии Е. Н. Котельниковой и Н. В. Платоновой (СПбГУ) по данным рентгеноструктурного анализа (оператор Б. А. Макеев). Установлено, что рост и растворение на винтовых дислокациях на грани (100) кристалла диоксида происходит в основном за счет распространения элементарных ростовых слоев. Высота их составляет 8.8 Å, что равно параметру a элементарной ячейки (по данным Г. Г. Дворянцевой параметр a составляет 8.09 Å), и исходя из особенностей конкретной структуры, равно также одному их размеров молекулы $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

С помощью АСМ нами также проведены *ex situ* эксперименты по изучению следов ростовых процессов на поверхности кристаллов аспирина $C_9H_8O_4$. Чтобы кристаллизовать аптечный аспирин, необходимы особые условия, поэтому мы использовали кристаллы аспирина, применяемые как эталон в спектроскопических исследованиях. Получены уникальные изображения источников роста на грани (100) аспирина. Один из таких источников представлен на рис. 5 в масштабе 300×300 нм. Из центра источника (канала диаметром 36 нм) берут начало три ростовые ступени высотой чуть больше 6 Å каждая. Такая высота ступеней соизмерима с параметром b элементарной ячейки аспирина, который равен 6.46 Å.

Для аспирина получены высокоразрешающие снимки подтощенной поверхности граней (100), а также изображения, являющиеся результатом взаимодействия элементарных ростовых ступеней с адсорбированными на поверхности примесями, тормозящими фронт ступеней.

Автор выражает искреннюю благодарность оператору АСМ Виктору Александровичу Радаеву. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-05-00432-а), программ Президиума и Отделения наук о Земле РАН, ИИИ-7198.2010.5.

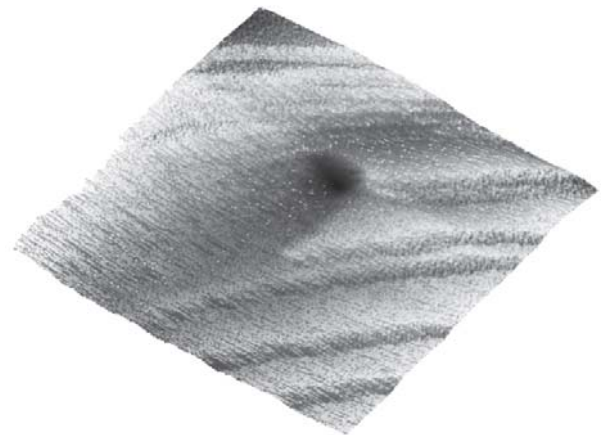


Рис. 5. Канал диаметром 36 нм в центре дислокационного источника роста на грани (100) кристалла аспирина. Размер участка сканирования 300×300 нм

Литература

1. Асхабов А. М. Кристаллогенезис и эволюция системы «кристалл-среда». СПб.: Наука, 1993. С. 64–69.
2. Волошин А. Э., Руднева Е. Б., Смирнова И. Ю. и др. Влияние морфологии поверхности на однородность кристаллов КДР // Кристаллография и минералогенезис: Международная конференция им. Г. Г. Леммлейна. СПб, 2001. С. 423.
3. Piskunova N. N., Rakin V. I. Statistical analysis of dynamics of elementary processes on the surface of the growing crystal (by the AFM data) // J. of Crystal Growth. 2005. № 275. P. 1661–1664.
4. Рашкович Л. Н., Гвоздев Н. В., Сильникова М. И., Чернов А. А. Флуктуации скорости движения ступеней и формирование дислокационной спирали на грани (101) моноклинной модификации лизоцима // Кристаллография. М., 2002. Т. 47. № 5. С. 925–932.
5. Yau S.-T., Thomas B. R., Galkin O. et al. Molecular mechanisms of microheterogeneity-induced defect formation in ferritin crystallization // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2001. V. 43, I. 4. P. 343–352.
6. Dvoryantseva G. G., Lindeman S. V., Aieksanyan M. S. et al. Connection between the structure and the antibacterial activity of the n-oxides of quinoxalines. Molecular structure of dioxidine and quinoxidine // Translated from Khimiko-farmatsevticheskii Zhurnal. 1990. V. 24, № 9. P. 80–84.

БИОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. М. Радомский, В. И. Радомская

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

rsm@ascnet.ru

Благородные металлы (БМ) распространены в природе крайне неравномерно в основном в виде мелкодисперсных частиц металлической, неокисленной формы. Рудные проявления БМ включаются в биогеохимический круговорот вещества и энергии в пространстве и времени, имеющий цикличность и годовую периодичность в своём проявлении. В пределах Верхнеамурской провинции установлены проявления платиновой минерализации в месторождениях рудного золота и золотиносных россыпях. Были выявлены различные минералы платиноидов класса крупности 1–3000 мкм [1]. Наибольшую степень вовлечения в процесс круговорота имеют минеральные ассоциации БМ россыпного типа, которые взаимодействуют с окружающей средой.

Взаимодействие окружающей среды с минералами БМ осуществляется по границе раздела фаз на поверхности их зёрен и заключается в окислительной деструкции частиц. БМ обладают низкой реакционной способностью в реакциях окисления и замыкают электрохимический ряд активности металлов со значениями стандартных электродных окислительных потенциалов $E^{\circ} = +(0.45–1.85)$ В для водных растворов при стандартных термодинамических условиях (давлении 10^5 Па и температуре 25 °С). Значение изобарно-изотермического потенциала (ΔG°) определяет направление протекания реакции $\Delta G^{\circ} = -E^{\circ}nF$, где n — количество электронов, участвующих в полуреакции, F — число Фарадея 96500 Кл/моль. Поскольку все значения величин в правой части уравнения реакций окисления БМ положительны, то для них ΔG° принимает отрицательные значения, что характеризует термодинамически возможное и самопроизвольное протекание реакций окисления. Однако константы равновесия таких реакций малы и характеризуются небольшими значениями скоростей процесса окисления. Окисление минералов БМ в зоне гипергенеза осуществляется кислородом и ионом Fe(III) в мягких условиях, приближающихся к термодинамически стандартным при определённом участии органического вещества. Окисленные формы стабилизируются во времени комплексным состоянием вещества. Максимальной устойчивостью характеризуются комплексные соединения БМ с органическими ли-

гандами. Биохимические реакции, протекающие непосредственно на поверхности земли, опосредованно характеризуются органическим веществом (ОВ), и по гипотезе С. Л. Шварцева приравниваются к перманганатной окисляемости (ПО). Отмечаемые нами уровни индекса ПО в образцах речной воды изменялись в пределах 6.7–8.6 мг О/дм³, что соответствует концентрации ОВ в воде ($C_{\text{орг.}}$) = (0.6–0.9) %, а массовая доля растворённого кислорода в поверхностных водах находится в интервале 9–11 мг О₂/дм³. По существу, воды поверхностного стока образуются из почвенного раствора, и проходят различные уровни террас с множеством малых озёр, где происходит седиментация, аккумуляция и биотрансформация вещества [2]. Микроорганизмам принадлежит большая роль в формировании количественного и качественного состава природных вод, что обусловлено их огромными биохимическими возможностями и большой численностью. Преобладающее значение здесь имеют бентосные микробные сообщества, в частности бактерии-деструкторы (целлюлозоразлагающие бактерии, бродильщики, сульфат редуторы, метаногены), а также аллохтонные микроорганизмы. Численность бактерий-деструкторов достигает 10⁵ кл/мл, а бактерий планктонных сообществ — 10⁹ кл/мл при большом разнообразии морфотипов (роды: *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, дрожжи из родов *Rhodotorula*, *Cryptococcus*). В объектах биосферы происходит концентрирование БМ в соответствии с коэффициентами биологического поглощения (см. таблицу).

БМ присуща геохимическая двойственность поведения: с одной стороны, в окисленных формах они чрезвычайно подвижны, легко мигрируют и рассеиваются, с другой, как химически устойчивые, склонны к минеральной концентрации и интенсивному многократному переотложению. Окисленные формы БМ высокотоксичны для живых организмов, тогда как металлические формы для них индифферентны. Своё название БМ получили в связи со слабой реакционной способностью в окислительных условиях земной поверхности. По своим физико-химическим свойствам БМ проявляют устойчивость к окислению, склонность к комплексообразованию и восстановлению в любых природных системах, где элементом связи между её

Современные уровни концентраций благородных металлов в биогеохимических компонентах Приамурья, в мг/т

Проба	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Воды р. Амур	0.013	0.001	0.0009	0.001	0.25	0.005	0.002	0.05
Почвы	10	5	5	70	10	80	20	330
Флора	0.2	< 2	1	2	1	53	12	10
Фауна	0.01	7	0.2	8	10	< 5	1	2
Кости (фауна)	1	91	5	41	18	91	73	91

Примечание. (n=81), где n — число образцов.

компонентами является вода. Реакции окисления БМ могут испытывать затруднения при осуществлении их на практике, несмотря на термодинамически и кинетически разрешённые параметры осуществления данного процесса. Впервые на пассивность БМ в электрохимических реакциях указал Фарадей и связал это явление с появлением на поверхности связанного кислорода, что прекращает или затрудняет взаимодействие между металлом и раствором, причём для пассивации поверхности золота и платины достаточно воздействия кислорода воздуха. Современные исследования подтвердили это предположение и показали, что пассивирующее воздействие оказывают образующиеся на поверхности плёнки, в основном кислородные, но могут быть гидроксидные, органической и неорганической природы и даже адсорбированные индивидуальные химические вещества.

Процесс восстановления БМ находится в равновесии с процессом их окисления, также происходящем на поверхности, но требующим избыточного количества энергии для своего осуществления. Поэтому все реальные процессы в открытой стационарной системе протекают в направлении уменьшения возникающих градиентов, при этом скорости протекания восстановительных процессов являются большими, по сравнению со скоростями окислительных процессов элементов группы БМ. Этому также способствует восстановительный характер геохимической обстановки в поверхностных водах Приамурья в соответствии со значением окислительно-восстановительного потенциала $E(h) = -0.250$ В [3]. Реакции восстановления БМ формально относятся к реакциям нулевого порядка, поскольку не зависят от концентрации атомов находящихся в объёме минерала и протекают по границе раздела фаз. Для них кинетическое уравнение характеризуется формулой (1), где c — концентрация вещества моль/дм³, t — время в секундах, D и B — константы, не зависящие от концентрации. Уравнения представляют собой семейство параметрических кривых параллельных оси абсцисс

и пропорциональных количеству центров кристаллизации:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{Dc}{1 - Bc} \approx \frac{D}{B} \approx \frac{S_{уд.(\text{фазы})}}{V_{\text{фазы}}} \quad (1)$$

Для предельного случая, когда $Bc \gg 1$, $-dc/dt \approx D/B$, где в качестве оценок параметров D и B могут выступить $S_{уд.(\text{фазы})}$ — удельная поверхность фазы и $V_{(\text{фазы})}$ — объём фазы, поскольку скорость реакции прямо пропорциональна количеству атомов БМ, находящихся на поверхности и числу центров кристаллообразования. Для наночастиц БМ, обладающих большой удельной поверхностью и большим отношением $S_{уд.(\text{фазы})}/V_{(\text{фазы})}$ скорости реакций восстановления принимают максимальные значения, которые впоследствии уменьшаются с увеличением размеров минералов БМ [4].

Таким образом, скорости биоминеральных взаимодействий БМ не зависят от их концентраций, а определяются физико-химическими параметрами вмещающей водной среды, количеством центров образующихся минералов и соотношениями удельной поверхности и объёма их фаз.

Литература

1. Моисеенко В. Г., Степанов В. А., Эйриш А. В., Мельников А. В. Платиноносность Дальнего Востока Владивосток: Дальнаука, 2004. 176 с.
2. Радомский С. М., Радомская В. И., Матюгина Е. Б., Гусев М. Н. Основные физико-химические параметры состояния поверхностных вод Верхнего Амура // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. №1. С. 68–77.
3. Радомский С. М., Радомская В. И. Особенности геохимического поведения золота и серебра в поверхностных водах верхнего Приамурья // Естественные и технические науки. 2010. № 2. С. 249–254.
4. Радомский С. М., Радомская В. И. Равновесные параметры процесса окисления благородных металлов // Естественные и технические науки 2010. № 4. С. 166–170.

ОКРУГЛЫЕ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ И ИСТИРАНИЯ КРИСТАЛЛА АЛМАЗА

В. И. Ракин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

rakin@geo.komisc.ru

Общеизвестно, что форма кристалла отражает не только его структуру, но и условия роста в некотором обобщенном виде, преобразуясь под воздействием изменяющейся среды кристаллизации. Точно так же формы растворения кристалла отражают не только структуру, но и физико-химические условия растворения. Ситуация осложняется тем, что плоские грани, обычно свойственные росту, трансформируются при растворении в округлые поверхности, и в минералогической практике они интерпретируются часто как результат истирания и механической полировки кристалла. Но для алмаза, как наиболее износостойчиво-

го минерала, делается исключение, и некоторые типы округлых поверхностей даже на россыпных алмазах признаются формами растворения. Одной из важных проблем современной минералогии алмаза является разработка надежных, обоснованных кристаллофизических критериев разделения форм растворения от форм истирания.

Образование криволинейных поверхностей на кристалле в ходе неравновесного процесса растворения связано с особой динамической характеристикой его структуры — тензором устойчивости химических связей между атомами (структурными единицами) на его поверх-

ности при нормальном растворении [1]. Тензор устойчивости определяет существование поверхностей только второго порядка на кристалле. Среди всех поверхностей второго порядка на кристаллах могут встречаться: трехосный эллипсоид, однополосный гиперболоид, эллиптический и гиперболический цилиндры, а также пара параллельных плоскостей. На россыпных кристаллах алмаза обнаружены: эллиптический цилиндр, эллипсоид и пары параллельных плоскостей. Другие поверхности на алмазах возможны, но пока достоверно не установлены. Так, форма додекаэдроидов алмаза уральского типа описывает наиболее часто встречающийся тип поверхности растворения алмаза в природе и является поверхностью трехосного эллипсоида [2]. Эллиптический цилиндр представляет собой начальную форму растворения октаэдра алмаза. Октаэдр, как наиболее распространенная форма роста алмаза, согласно теории форм растворения может с полным основанием считаться также формой растворения, если его грани соседствуют с округлыми формами в так называемой комбинированной форме растворения алмаза [3].

Однако многочисленные наблюдения показывают, что естественная округлая поверхность алмаза часто более сложна и может быть описана уравнением более высокого порядка. По нашему мнению, естественные кристаллические поверхности алмаза, не относящиеся к поверхностям второго порядка и не укладывающиеся в теорию форм растворения, можно причислить к поверхностям механической деградации, износа, шлифовки и полировки. Они составляют вторую, альтернативную группу округлых поверхностей на природном алмазе. На россыпных кристаллах износ развивается по округлым поверхностям растворения, что накладывает определенные ограничения на геометрическую форму поверхности деградации.

Закономерности трансформации поверхности алмаза в результате механического износа обусловлены формой исходной поверхности и физическими законами образования и движения дислокаций, которые приводят к развитию пластических деформаций в структуре гранцентрированного кубического кристалла. Проведен анализ систем скольжения структуры алмаза, форма которого соответствует алмазу уральского типа, с применением закона критических скалывающих напряжений. Выделены два главных направления в преобразовании формы алмаза уральского типа при механическом износе, связанные с двумя крайними типами активного механического воздействия на кристалл, реализующимися в природе — с квазистатическим сжатием и хаотическими механическими ударами по кристаллу. Особую роль выполняет полирующий износ поверхности алмаза, присутствующий практически повсеместно в россыпях как третий тип механической обработки, сглаживающий мелкие выступающие части при основных пластических и хрупких деформациях кристалла. Полирующий износ без участия двух активных механических факторов не оказывает видимого воздействия на гладкую поверхность эллипсоида растворения алмаза, но может формировать поверхность цилиндра на октаэдрическом алмазе.

Под воздействием постоянного направленного надкритического сжимающего напряжения в кристалле

развиваются процессы размножения и движения дислокаций [4]. В каждой плоскости скольжения, из шести направлений деформаций сдвига при сжатии могут реализоваться только три. Однако для процессов пластической деформации кристалла важны системы скольжения, реализующиеся в разных плоскостях структуры алмаза. При осевом сжимающем напряжении из всех возможных двенадцати систем скольжения выделяются три определенных системы, для которых фактор Шмида принимает максимальное значение [5]. При квазистатическом сжатии сдвиговые деформации затрагивают всю толщу кристалла, а на противоположных гранях происходит скалывание и полировка выдвинутых за пределы поверхности и нависающих пластин. В результате поверхность кристалла искривляется всегда таким образом, что на кристаллографической проекции полярного комплекса додекаэдроидов вершины А и В характерного треугольника ABC [6] устремляются к точкам октаэдра. Такой особый вид светового рефлекса от механически деформированного алмаза в параболическом гониометре часто встречается среди россыпных алмазов Бразилии и Якутии. Некоторые алмазы с формами квазистатического сжатия демонстрируют эффект понижения симметрии кристалла по принципу П. Кюри, что легко находит теоретическое объяснение.

При втором типе воздействия — случайных, локальных и кратковременных ударах разной интенсивности по поверхности алмаза, напряжения в приповерхностных областях кристалла могут достигать значительных величин. В этих условиях дислокации распространяются по плоскостям сдвига крайне неравномерно. Высокая концентрация дислокаций стимулирует развитие трещин и скалывание кристалла. При стохастическом механизме бомбардировки, вектор силы каждого удара будет обладать не только нормальной, но и весьма значительной тангенциальной компонентой. Тем не менее скалывание алмаза происходит при активизации тех же трех наиболее вероятных систем скольжения, реализующихся последовательно, и осколок с поверхности додекаэдроидов алмаза приобретает форму лодочки. Дальнейшее полирующее сглаживание ребер спайных выколов при хаотических механических ударах меньшей силы приводит к также закономерному искажению светового рефлекса первичного додекаэдроидов. Предельная форма рефлекса при хаотических ударах по кристаллу алмаза уральского типа описывается особым криволинейным световым сегментом на экране параболического гониометра, ограниченным смежными точками октаэдра, линией тригонтриоктаэдров и линией конической поверхности с фиксированными угловыми параметрами. Расчеты геометрии рефлекса показывают, что ось конуса ориентирована под углом 22.3° к четверной оси (близко к направлению [025] по отношению к оси [001] кристалла алмаза), а угол образующей конуса составляет 49° . Данные угловые параметры могут не иметь определенного кристаллографического значения, однако являются критерием достижения предельной формы износа алмаза при хаотической обработке.

Важно отметить, что линия цилиндра (тригонтриоктаэдров) при механическом износе поверхности возникает также быстро, как и при растворении кристалла алмаза и поэтому цилиндр является конвергентным

признаком трансформации ребра октаэдра алмаза. Точно также конвергентным свойством обладает и грань октаэдра, которая может быть поверхностью роста, растворения или спайного скола. Установить истинную природу этих поверхностей можно только по дополнительным признакам процесса.

Часто световой рефлекс нельзя однозначно отнести ни к одному из двух описанных выше случаев, но, учитывая естественный рельеф поверхности кристалла, можно выявить наиболее вероятную последовательность стадий активной обработки поверхности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ Президиума РАН №27(09-П-5-1028) и ОНЗ РАН(09-С-5-1022).

Литература

1. *Ракин В. И.* Формирование криволинейных поверхностей кристаллов алмаза при их растворении //

Доклады РАН, 2010. Т. 432., № 4. С. 528—532.

2. *Ракин В. И.* Форма неплюскогранных алмазов // Доклады РАН, 2004, Т. 394, №6. С. 808—811.

3. *Ракин В. И.* Криволинейные поверхности растворения как отражение физико-химических свойств структуры кристалла // Кристаллография, 2011. Т. 56, № 2. С. 314—323.

4. Современная кристаллография (в 4 томах). Физические свойства кристаллов / Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С., и др. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.

5. *Шмид Е., Боас В.* Пластичность кристаллов, в особенности металлических. М.-Л.: ГОНТИ НКТП, 1938. 316 с.

6. *Шафрановский И. И.* Кристаллография округлых алмазов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1948. 132 с.

ГЕРМАНИЙ — КАТАЛИЗАТОР ИЗОМОРФИЗМА В КВАРЦЕ

Л. Т. Раков

ИГЕМ РАН, Москва

rakovlt@mail.ru

Перспективы минералогии связаны с открытием неизвестных ранее закономерностей, которые могут кардинально изменять наши представления о явлениях в минералах и позволяют разрабатывать принципиально новые технологии минералогических исследований. Возможно, что одним из таких явлений окажется обнаруженный катализ изоморфизма в кварце. Как показали наши исследования, этот процесс может протекать в кварце как в природных, так и лабораторных условиях, а роль катализатора изоморфизма способна играть примесь германия.

Известно, что изоморфизм в кварце протекает в две стадии [1]. Одна из стадий реализуется в процессе минералообразования, другая — уже в твердой фазе, после кристаллизации кварца. Вторая стадия часто является решающей и, во многом, определяет общее значение концентрации изоморфных примесей в кварце.

Изучение процесса вхождения примесей Al, Ti и Ge в кристаллическую структуру минерала показало, что их поведение на второй стадии изоморфизма может быть различным. Установлено, что относительное количество ионов Al^{3+} и Ti^{4+} , внедряющихся в кварц, зависит от соотношения концентраций ионов Li^+ и Na^+ , находящихся в его структурных каналах [2]. Для примеси Ge никаких закономерностей долгое время обнаружить не удавалось.

Роль германия стала проясняться при обобщении экспериментальных фактов, полученных при исследовании образцов кварца особой чистоты. Образцы были отобраны из кварцево-жильных месторождений Приполярного Урала. Один из них (обр. 1) представлял собой жилу 2 месторождения Нестер-Шор. Три других были отобраны из жил 233, 699 и 490 месторождения Додо (обр. 2, 3 и 4, соответственно).

По данным ЭПР, обр. 1—4 имеют близкое структурно-динамическое состояние, выражающееся в существовании корреляционных связей между концентрациями в них разных типов изоморфных примесей. Ранее было показано, что подобное состояние характерно для генетически близких образцов кварца. Его признаком является наличие линейных зависимостей между концентрациями любых изоморфных примесей, графики которых были названы изогенами [3].

Изогена для образцов кварца 1—4 представлена на рис. 1. Она демонстрирует, каким образом в этих образцах взаимосвязаны концентрации изоморфных примесей титана и германия (C_{Ti} и C_{Ge} , соответственно).

Нами проводилось изучение влияния лабораторного отжига на характер распределения в обр. 1—4 концентраций указанных изоморфных примесей. Вид изогены для этих образцов после термической обра-

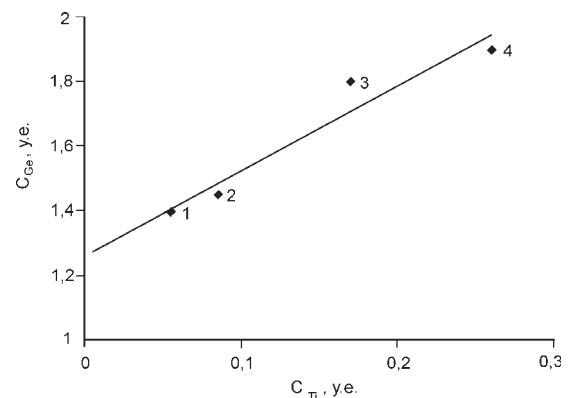


Рис. 1. Вид изогены $C_{Ge}(C_{Ti})$ для образцов кварца 1—4 из месторождений Нестер-Шор и Додо. Для концентрации титана 1 у.е.=10⁻⁴%, для германия 1 у.е.=10⁻⁵%

ботки кварца при 950 °С в течение 20 минут в атмосфере иллюстрирует рис. 2.

Мы видим, что в результате отжига в образцах кварца 1—4 произошло перераспределение концентраций изоморфных примесей. Содержание Тi в них увеличилось, а концентрация Ge упала. Причем эти изменения произошли не хаотично, а в тесной взаимосвязи друг с другом. Аналогичная закономерность наблюдается и для перераспределения изоморфных примесей Al и Ti. Обнаружено, что изогена $C_{Al}(C_{Ti})$, как и изогена $C_{Ge}(C_{Ti})$ также «переворачивается» после отжига кварца при 950 °С.

Более того, установлено, что похожим образом ведут себя эти изогены при других температурах прогрева кварца и для других групп генетически близких образцов из месторождений Хусь-Ойка, Пуйва и Косумнер. Их изогены после отжига кварца, хотя и линейны, но также имеют отрицательный угол наклона (рис. 2). Они описывают процесс, в котором термостимулированное увеличение содержаний изоморфного Al и Ti в кварце сопровождается синхронным уменьшением концентрации изоморфного Ge. Такие изогены нами были названы «обратными».

Простой математический расчет показывает, что обратные линейные зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ и $C_{Ge}(C_{Al})$ могут появиться в случае, когда внедрение ионов Al^{3+} и Ti^{4+} в кристаллическую решетку кварца осуществляется за счет вытеснения отсюда ионов Ge^{4+} . Однако при сравнении содержаний внедренных и вытесненных ионов обнаруживается, что первых на один-два порядка больше, чем вторых. Это означает, что ионы Ge^{4+} совершают многократные акты внедрения и выхода из кристаллической структуры минерала. Причем после каждого из них место ионов Ge^{4+} в кристаллической решетке занимает ион Al^{3+} или Ti^{4+} .

Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют, что германий играет двойственную роль в изоморфизме в кварце. С одной стороны, он ведет себя как обычная изоморфная примесь, процесс накопления которой подчиняется тем же закономерностям, что и других изоморфных примесей, например, титана. С другой стороны, германий выступает в качестве катализатора внедрения в кристаллическую структуру минерала ионов остальных примесей. В этом случае, ионы Ge^{4+} совершают циклические переходы между состояниями

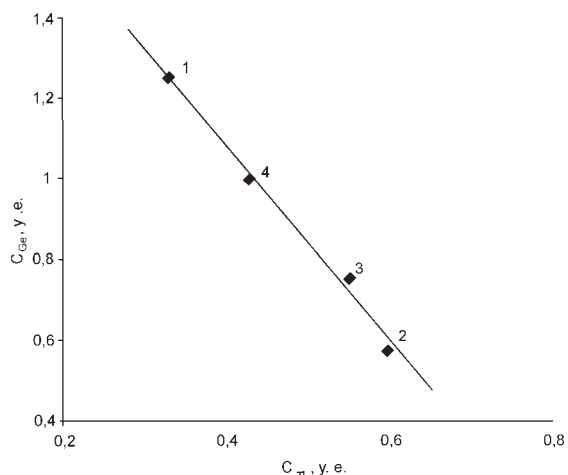


Рис. 2. Вид изогены $C_{Ge}(C_{Ti})$ для образцов кварца 1—4 после прогрева при 950 °С

изоморфной и рассеянной примесей, освобождая место в кристаллической решетке ионам Al^{3+} и Ti^{4+} .

Двойственность поведения ионов Ge^{4+} в изоморфизме может быть оценена количественно путем введения специального показателя, названного нами «фактором цикличности» K .

Численно этот показатель равен количеству циклов, которое, в среднем, необходимо совершить одному иону Ge^{4+} , чтобы стать стабильной изоморфной примесью. Иначе говоря, K равен суммарному числу ионов Al^{3+} и Ti^{4+} , захватываемых кристаллической решеткой кварца за то время, когда C_{Ge} увеличивается всего на один ион Ge^{4+} .

Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что фактор цикличности отражает собой степень участия примеси германия в структурных преобразованиях в кварце. Активность участия ионов Ge^{4+} в этой роли, в свою очередь, определяется уровнем дефектности кристаллической структуры минерала.

К такому заключению можно прийти, рассматривая причины перехода изоморфных ионов Ge^{4+} в состояние рассеянных примесей. Результаты предыдущих исследований показывают, что ионы Ge^{4+} обладают в кварце чрезвычайно высокой подвижностью. Это позволяет им принимать активное участие в процессах трансформации кристаллической структуры минерала.

Значение ионов Ge^{4+} резко возрастает, если в кварце отсутствуют дефекты, играющие аналогичную роль. Тогда ионы Ge^{4+} максимально востребованы в процессе катализа, и величина фактора цикличности достигает наибольшего значения. В этом случае, ионы Ge^{4+} не могут долго оставаться в кристаллической структуре кварца, т. к. вынуждены играть роль катализатора изоморфизма алюминия и титана.

Если же количество структурных дефектов, способных заменить ионы Ge^{4+} , много, то примесь германия может накапливаться в кристаллической решетке в виде изоморфной формы. Данная ситуация соответствует низкому значению K .

Полученные результаты свидетельствуют, что высокая диффузионная подвижность ионов Ge^{4+} играет ключевую роль и в процессе изоморфизма в кварце. Когда в кристаллической решетке появляются кремниевые вакансии, первыми к ним устремляются ионы Ge^{4+} . Заполняя их, они предотвращают взаимодействие вакансий с другими структурными дефектами и потерю их способности участвовать в процессе изоморфизма. Тем самым ионы Ge^{4+} сохраняют потенциальную возможность для более медленных ионов Al^{3+} и Ti^{4+} внедриться в кристаллическую структуру кварца.

Необходимо отметить, что вакансии — одни из наиболее подвижных структурных дефектов, и только ионы Ge^{4+} могут соперничать с ними в скорости диффузии.

Литература

1. Раков Л. Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия, 2006. № 10. С. 1085—1096.
2. Раков Л. Т. Влияние щелочных ионов на изоморфизм алюминия и титана в кварце // Геохимия, 2009. № 9. С. 1000—1005.
3. Раков Л. Т., Шурига Т. Н. Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца // Геохимия, 2009. № 10. С. 1086—1102.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КЛАСТЕРОВ β -ФАЗЫ В КВАРЦЕ

Л. Т. Раков¹, В. Т. Дубинчук²

¹ ИГЕМ РАН, Москва; rakovlt@mail.ru

² ВИМС, Москва; vikdubinchnik@mail.ru

Высокотемпературная β -фаза присутствует в кварце в виде кластеров, представляющих собой микрозоны размером от 1 мкм и менее, стабилизированные структурными дефектами. Содержание этой модификации кремнезема в кварце обычно невелико, что не позволяет ее надежно регистрировать методом дифрактометрии при комнатной температуре. Однако методы высокотемпературной рентгенографии и электронной микроскопии дают возможность фиксировать присутствие β -фазы в кварце, исследовать кинетику ее образования при искусственном нагреве минерала [1], устанавливать наличие кластеров β -фазы в природных образцах кварца.

Несмотря на значительный интерес, который вызывают у исследователей кластеры β -фазы, природа их возникновения в кварце, форма существования и тенденция развития кластеров до конца оставались неясными. Между тем присутствие кластеров β -фазы, несомненно, является важным генетическим признаком кварца и, вероятно, его значимым технологическим параметром. Результаты изучения кластеров могут открыть перспективы более эффективного использования свойств кварца в решении минералогических задач и в технике.

Надежды решить некоторые вопросы указанной проблемы появились, когда в кластерах были обнаружены структурные дефекты, регистрируемые методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [2]. Как показали исследования, эти дефекты, названные T -центрами, могут служить индикатором присутствия β -фазы. Установлено, что их концентрация соответствует относительному содержанию кластеров β -фазы в кварце. Благодаря новому подходу, удалось изучить распределение высокотемпературной модификации в достаточно большом количестве образцов кварца разного генезиса и выяснить природу возникновения кластеров β -фазы.

Как и ожидалось, главной причиной возникновения кластеров β -фазы в кварце являются высокотемпературные условия минералообразования [2]. Их присутствие, как правило, отмечалось в тех образцах, кристаллизация которых протекала при температурах выше температуры α - β -перехода $T_{\alpha-\beta} = 573$ °С. Характер распределения T -центров в природных образцах свидетельствует об их локализации в реликтовых микрозонах β -фазы, сохранившихся после β - α -перехода высокотемпературного кварца.

В то же время был обнаружен неизвестный ранее механизм образования кластеров β -фазы, связанный с низкотемпературными полиморфными превращениями в кварце. Установлено, что этот механизм реализуется в образцах особо чистого кварца [3]. Для них наличие кластеров было замечено даже в тех случаях, когда кристаллизация кварца не превышала 300–400 °С.

Появление кластеров β -фазы отмечается в образцах кварца, прошедших термическую обработку, а затем охлажденных. На рис. 1 приведен график типичной зависимости содержания этих центров от температуры T отжига кварца в муфельной печи. Для удобства график построен для нормированной концентрации T -центров C_T/C_T^{\max} , где C_T^{\max} — максимальная из всех концентраций, которые наблюдаются в кварце на различных этапах эксперимента.

Из рассмотрения графика на рис. 1 видно, что содержание β -фазы в кварце непрерывно растет с увеличением температуры отжига. Причем этот рост продолжается при $T > T_{\alpha-\beta}$, когда вся кристаллическая структура кварца преобразуется в высокотемпературную модификацию. Та же тенденция проявляется и при $T > 870$ °С, отвечающей переходу β -кварца в β -тридимит. Следовательно, кластеры β -фазы, образующиеся при термической обработке кварца, развиваются по законам, независящим от состояния кристаллической решетки минерала.

Похожая картина наблюдается в образцах кварца, содержащего кластеры β -фазы, образованные в природных условиях. В них методом электронной микроскопии установлено присутствие нескольких видов кластеров β -фазы. Каждый из этих видов можно рассматривать, как самостоятельный этап развития кластеров.

Микродифракционная картина, представленная на рис. 2, свидетельствует о том, что кластеры в кварце могут присутствовать в виде наноразмерных когерентных выделений β -фазы в форме, близкой к сферическим частицам и дискам [4]. На их существование указывает наличие диффузионных оболочек и тяжелей на дифракционных максимумах.

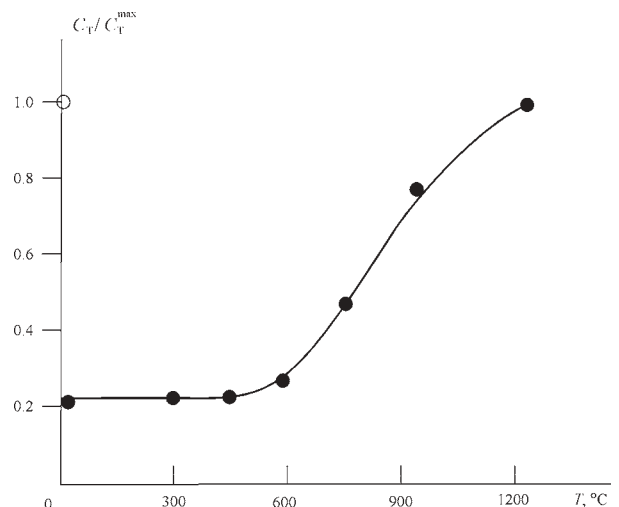


Рис. 1. Рост нормированной концентрации T -центров (C_T/C_T^{\max}) при искусственном прогреве кварца первичной кристаллизации из хрусталеносной жилы месторождения Додо (Приполярный Урал). Первоначально в образце содержалась концентрация T -центров, равная $0.2 \cdot C_T^{\max}$

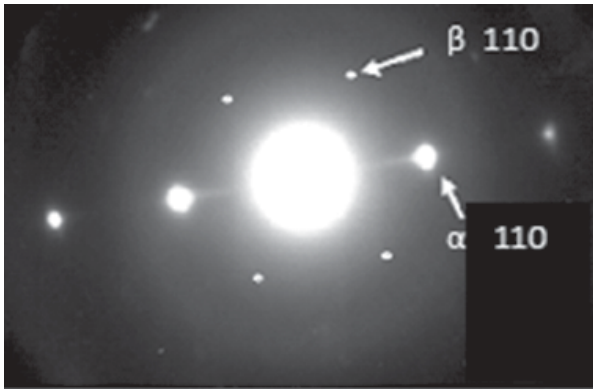


Рис. 2. Микродифракционная картина кварца из кварц-полевошпатовой жилы Геткачинского вольфрамомолибденового рудопоявления (Амурская обл.)

Более сложная картина микродифракции наблюдается для кварца, электронная микрофотография которого представлена на рис. 3. Ее анализ показывает, что на участке кварца, обозначенном на рис. 3 кругом, присутствуют два типа кластеров β -фазы.

Один из них соответствует микроскопическим выделениям высокотемпературной модификации в кристаллической структуре кварца. Для кластеров этого типа получена обычная микродифракционная картина, свойственная β -кварцу. Некоторые из ее дифракционных отражений практически совпадают с максимумами дифракции кварца, что указывает на срастание кластеров с кристаллической структурой минерала.

Другой тип кластеров слабо связан с основной кристаллической решеткой. Их ориентировка смещена относительно кристаллической структуры кварца, что находит отражение в наличии самостоятельной микродифракционной картины. Рис. 3 иллюстрирует поведение этих кластеров при дроблении кварца. Видно, что, несмотря на разрушение основной кристаллической структуры, обособленные кластеры сохраняются в виде параллельных нитей.

Анализ полученных данных дает основание полагать, что кластеры β -фазы, образующиеся в кварце, способны переходить из одного состояния в другое. Главной тенденцией развития может являться постепенный переход кластеров от когерентных выделений к обособленным образованиям, слабо связанным с основной кристаллической структурой минерала.

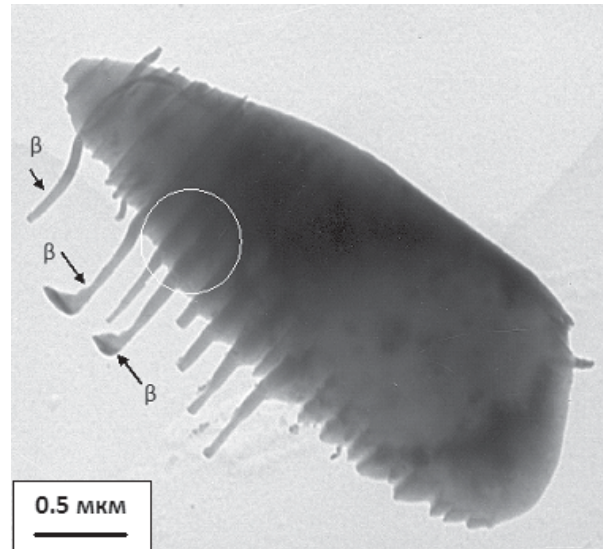


Рис. 3. Электронная микрофотография реплики со свежесколотой поверхности кварца из уранового месторождения Хохловское

Такое развитие кластеров представляется вполне естественным. Действительно, на начальном этапе кластеры могут возникнуть только в виде наноразмерных когерентных выделений. Для сохранения более крупных микрзон β -фазы требуется большое количество структурных дефектов, которое в ограниченном объеме кварца сразу может не найтись. Подобная ситуация, например, типична для особо чистого кварца, где роль стабилизатора β -фазы играет примесь германия.

Литература

1. Строчкова В. В., Шамиуров А. В. Кинетика полиморфизма кварца по данным высокотемпературной рентгенографии // Кварц-кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар, 2004. С. 44–45.
2. Раков Л. Т., Плескова М. А., Моисеев Б. М. Парамагнитный центр в термообработанном кварце // ДАН СССР, 1986. Т. 289. № 4. С. 962–965.
3. Раков Л. Т., Крылова Г. И. Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия, 2001, № 12. С. 1277–1284.
4. Хириш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 575 с.

СНОВА О РОЛИ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В БИОПОЭЗЕ ПО ДЖ. БЕРНАЛУ

М. Е. Раменская

Московский государственный университет, Москва

Уже в 1951 году Дж. Бернал обратил внимание на то, что предбиологические соединения, попадая в океан, настолько разбавляются его водами, что дальнейшая эволюция углеродистых веществ невозможна [1]. Для концентрирования их он предположил два возможных пути, оба имевшие место с его точки зрения. Это — отделение прибрежных участков океана в виде мелких лагун и сорбция молекул минеральными поверхностями. Последние должны были служить и матрицами для формирования главных биологических полимеров. Разделяя общепринятую тогда точку зрения о том, что первые молекулы формировались в атмосфере, а эволюция их шла в океане, Бернал в качестве минералов-матриц назвал минералы глины и гидроокислы железа.

За истекшие 60 лет была обоснована гипотеза гидротермального возникновения как простых (малых) углеродистых молекул, так и первых живых систем [2]. Стало подразумеваться, что любые минералы, через которые просачиваются гидротермы, либо отлагаемые гидротермами, могут играть роль матриц по Берналу. И лишь самое последнее время этой идее отдельные исследователи стали противопоставлять тяжёлые металлы, растворённые в океанической воде и сульфиды. Последним придаётся роль доноров электрона и стимуляторов для формирования малых молекул.

На IV Международном семинаре «Минералогия и жизнь» главным противником роли минеральных матриц выступил академик М. А. Федонкин [3]. Он пишет: «Кристаллы минералов нигде не выполняют той роли в физиологии клетки, которую им приписывают в начальном биогенезе. Успешные эксперименты по синтезу сложных органических молекул на поверхности кристаллов не доказывают, что биогенез шёл именно этим путём — все органические молекулы синтезируются самой живой клеткой. Важно и то, что минерал представляет собой относительно стабильную структуру в определённых параметрах среды.»

Когда речь идёт о возникновении жизни со всеми её веществами и процессами, она идёт и о возникновении этих веществ и процессов. Все химические реакции в живой клетке идут не в гомогенной среде, а на мембранах. Что было до клетки? Что играло роль мембран? Если мы считаем, что жизнь возникла на Земле, т. е. в геохимических условиях, наиболее вероятный участник реакций — минералы: они вместе с остатками магматического расплава и просачивающимися сквозь них флюидами являются главным участником всех геохимических процессов. Если был процесс «биопоэза», при нём тоже должны были присутствовать минералы, которые, по всей вероятности, и были предшественниками мембран. В этом свете интересна мысль С. П. Голубева, обнаружившего геометрическое сходство (через жидкие кристаллы) между главными биомолекулами и минералами скелета. На этом основании он предположил, что минералы, послужившие первоначально для формирова-

ния жизни, выделяются, но отторгаются в процессе метаболизма; однако, когда эволюция потребовала, они и стали выделяться в виде скелета [4].

То обстоятельство, что живая клетка производит все необходимые для жизни химические соединения, ничего не говорит о том, как возник этот процесс и какие соединения были первыми. Отказ от постановки вопроса, как возникли первые соединения, и сам вопрос о возникновении жизни делает бессмысленным.

Наконец, минералы, хотя и являются в определённых условиях стабильной структурой (нуклеиновые кислоты не менее стабильны) — минералы не стабильны ни в момент роста, ни в момент разрушения, ни тем более — когда через минеральное тело проходят флюиды и слагающие его минералы играют роль гетерогенных катализаторов.

Таким образом, все три довода против роли минеральных поверхностей в биопоэзе несостоятельны.

Надо сказать, что все новые мысли, высказанные М. А. Федонкиным, прекрасно вписываются в существующие концепции, прежде всего — в гидротермальную гипотезу В. Н. Флоровской — развивая их. Тяжёлые металлы — такие же участники гидротермальных процессов, как молекулы. Молекулы полипептидов могли присоединить их и из самих гидротерм, и из поверхностей тех минералов, сквозь которые раствор просачивается. Различие между воззрениями этих исследователей в деталях: гипотеза В. Н. Флоровской обращает внимание на то, что в течение всего эндогенного процесса формируются молекулы углеродистых соединений, накапливаясь и усложняясь к концу гидротермального процесса, а М. А. Федонкин считает формирование углеродистых веществ началом метаболизма, возникшего уже до них в геохимической среде. Что касается эволюции состава ферментов, связанной с повышением окислительного потенциала среды, то этот процесс показан очень убедительно, но скорее всего он шёл уже после возникновения первых прокариот, то есть, когда генетический механизм уже существовал, иначе следы его не сохранились бы в современных ферментах.

Литература

1. Бернал Дж. Возникновение жизни. М.: Мир, 1969. 356 с.
2. Флоровская В. Н. Геохимические основы становления жизни. // Вестник МГУ, сер. Геология, 1964. № 2. С. 3—12.
3. Федонкин М. А. Рождение музыки жизни — hard rock или heavy metal? // Минералогия и жизнь, происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия: Материалы IV Международного семинара. Сыктывкар, 2007. Сыктывкар: Геопринт, 2007. С. 70—71.
4. Голубев С. П. Минеральные кристаллы внутри организмов и их роль в происхождении жизни // Ж. Общ. биол. 1987. Т. 48, № 6. С. 784—792.

ТОНКАЯ СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

В. И. Рождествина, Г. И. Неронский

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

veronika@ascnet.ru

В работе исследовалось золото скарного месторождения Рябиновое (Хабаровский край). Зерна извлекались из породы методом химического растворения вмещающих минералов. Среди зерен, выделенных из карбонатов, преобладают сложно агрегированные, рыхлые ажурные образования с различной степенью уплотнения (рис. 1–4). Контакты между частицами в агрегатах слабые, нередко точечные. Субструктура частиц, слагающих зерна, имеет различную степень уплотнения даже в пределах одного зерна. Центральная часть зерен более плотная, с приближением к периферии структурная плотность частиц уменьшается. Кроме того, имеются частицы с направленным уплотнением от одного края зерна к другому с появлением граней в более плотной части, на которых просматривается рисунок, составленный из слагающих их частиц.

Золото, извлеченное из кальцита, имеет поликристаллическое строение (рис. 1). Параметры элементарной ячейки 4.076–4.078 Å, при среднем значении 4.0768(2) Å. Пики на рентгенограммах образцов тонкие, четко выражены, с расщепленным дублетом (333, 511). Форма пиков близка к симметричной, линии с (hkl) $h=k$ аппроксимируются кривыми Лоренца. Более плотное частично перекристаллизованное золото, извлеченное из карбонатных минералов и зон сопряжения, силикатных и карбонатных минералов (рис. 2–3), характеризуется появлением ярких рефлексов поверх тонких линий в области малых углов. Появляется упорядочение по отдельным направлениям, преимущественным из которых является направление [111]. Зерна, представляющие собой агрегаты игольчатых кристаллитов (рис. 4), имеют сходную дифракционную картину, однако рефлексыв поверх тонких линий выражены четче, по локальности приближаются к точечным. Отражения в области больших углов практически не размыты, дублет (333, 511) хорошо расщеплен. Параметры элементарной ячейки

тарной ячейки 4.076–4.078 Å, при среднем значении 4.0768(2) Å. Пики на рентгенограммах образцов тонкие, четко выражены, с расщепленным дублетом (333, 511). Форма пиков близка к симметричной, линии с (hkl) $h=k$ аппроксимируются кривыми Лоренца. Более плотное частично перекристаллизованное золото, извлеченное из карбонатных минералов и зон сопряжения, силикатных и карбонатных минералов (рис. 2–3), характеризуется появлением ярких рефлексов поверх тонких линий в области малых углов. Появляется упорядочение по отдельным направлениям, преимущественным из которых является направление [111]. Зерна, представляющие собой агрегаты игольчатых кристаллитов (рис. 4), имеют сходную дифракционную картину, однако рефлексыв поверх тонких линий выражены четче, по локальности приближаются к точечным. Отражения в области больших углов практически не размыты, дублет (333, 511) хорошо расщеплен. Параметры элементарной ячейки

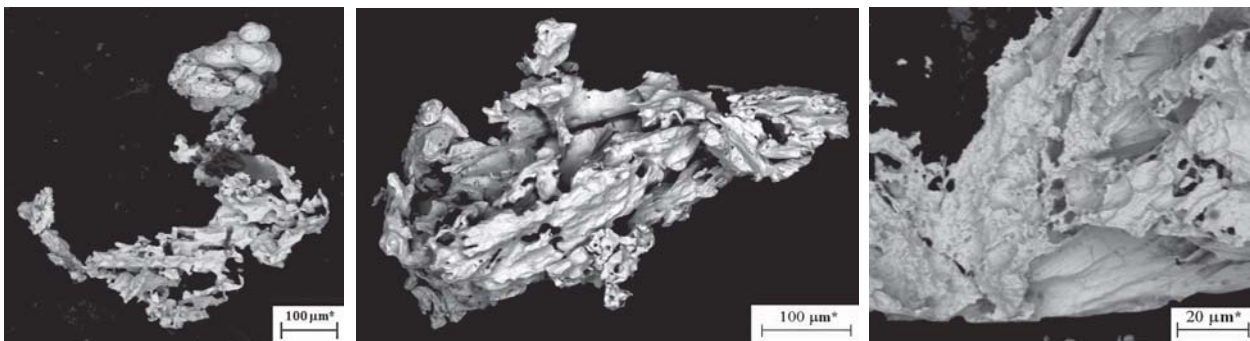


Рис. 1. Рыхлые ажурные зерна золота, извлеченного из кальцита

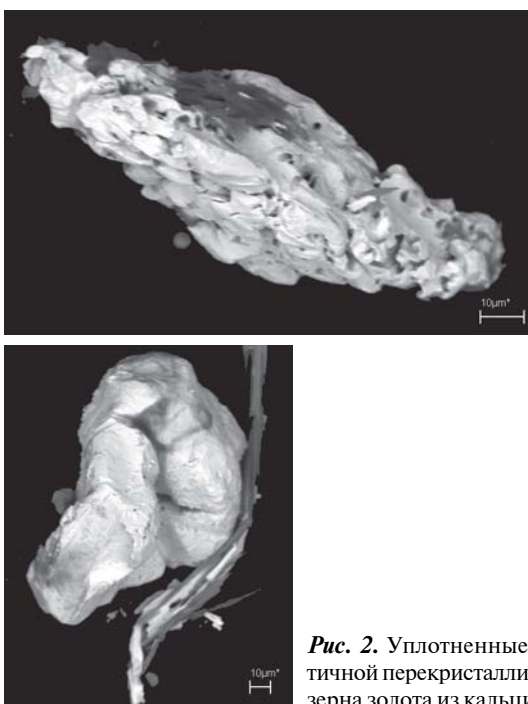


Рис. 2. Уплотненные с частичной перекристаллизацией зерна золота из кальцита

для частично перекристаллизованных зерен колеблются в пределах 4.077–4.0786 Å, среднее — 4.0778(2) Å, а для игольчатых агрегатов — 4.0786(2) Å.

Для золота с выраженными гранями поверх тонких линий в области малых углов рефлексыв яркие, по локальности приближаются к точечным, с увеличением угла рефлексыв удлиняются и постепенно размываются, дублет (333, 511) расщеплен, но несколько размыт за счет уширения линий. Это свидетельствует об одновременном присутствии как достаточно крупных (более 50 мкм) взаимно упорядоченных, так и мелких (менее 10³ Å) кристаллитов. Среднее значение параметра элементарной ячейки — 4.0789(2) Å и колеблется в пределах 4.078–4.080 Å.

Установлена связь между параметрами элементарной ячейки и степенью упорядочения. Не смотря на то, что все золото, не зависимо от морфологии и степени упорядочения, относится к высокопробному, параметры элементарной ячейки изменяются в пределах от 4.0761 до 4.0801 Å. Для эталонного образца золота (99.9999 %, отожженное) — 4.0786 Å. Поликристаллическое самородное золото, имеющее ажурную рыхлую структуру, имеет

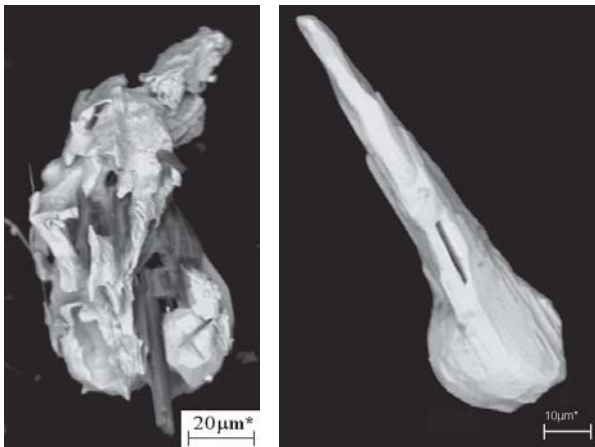
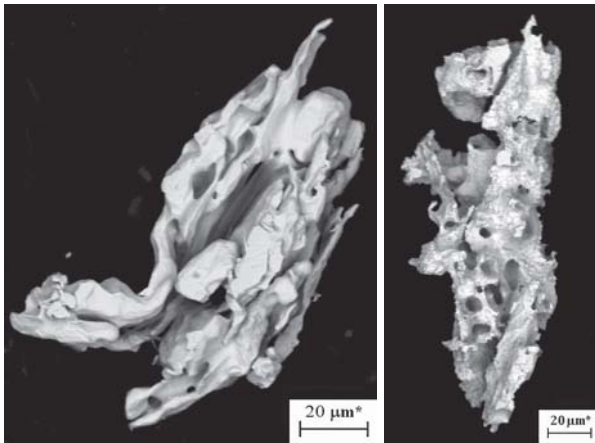


Рис. 3. Золото, приуроченное к границам сопряжения силикатов и карбонатов

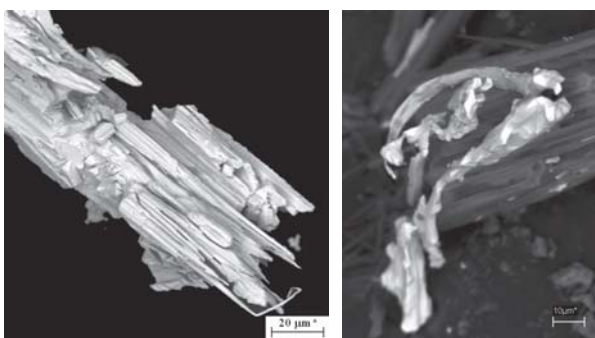
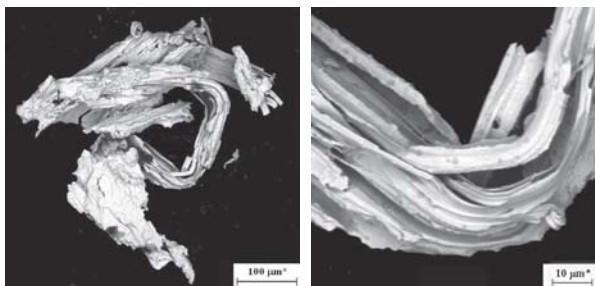


Рис. 4. Золото, извлеченное из силикатных фаз

наименьшие значения параметра решетки, с уплотнением и упорядочением структуры образцов данный параметр увеличивается. Для зерен, имеющих кристаллическую огранку, устанавливаются максимальные значения 4.0801 Å. Параметр элементарной ячейки 4.0786 Å эталонного образца золота, совпадает с параметрами ячейки для частично пе-

рекристаллизованных зерен и агрегатов игольчатых кристаллитов. Для различных морфоструктурных разновидностей самородного золота месторождения определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 1). Самыми малыми размерами ~ 30 нм характеризуются рыхлые ажурные зерна. Для плотных частиц с различными элементами упорядочения размеры ОКР повышаются. Так как в увеличение ОКР наблюдается пошаговое увеличение ~ 30, ~ 60, ~ 90 (100) нм, можно предположить, что частицы с большими значениями ОКР образуются в результате взаимного упорядочения и слияния частиц меньшего масштабного уровня.

Таблица 1

Значения интегральной ширины β_S , дифракционных пиков и размер ОКР — D , определенный по формуле Шеррера [1]

Обр.	hkl	$2\theta^\circ$	β_S°	$\beta_S \cos \theta$	$D, \text{нм}$
Ажурные рыхлые структуры зерна					
1	111	38.20	0.275	0.00453	28.56
	222	81.75	0.218	0.00288	28.74
2	111	38.21	0.269	0.00444	29.15
	222	81.78	0.213	0.00281	29.45
3	111	38.21	0.267	0.00440	29.38
	222	81.78	0.212	0.00280	29.60
4	111	38.18	0.261	0.00431	30.01
	222	81.69	0.208	0.00275	30.17
5	111	38.23	0.255	0.00420	30.79
	222	81.76	0.202	0.00267	31.05
Относительно плотные агрегаты					
6	111	38.19	0.128	0.00212	61.10
	222	81.74	0.103	0.00136	60.96
7	111	38.18	0.132	0.00218	59.40
	222	81.73	0.104	0.00138	60.12
8	111	38.18	0.132	0.00217	59.66
	222	81.72	0.105	0.00138	59.91
9	111	38.21	0.130	0.00215	60.14
	222	81.76	0.105	0.00138	60.07
10	111	38.19	0.134	0.00220	58.73
	222	81.74	0.107	0.00141	58.86
Плотные зерна, образованные игольчатыми кристаллитами					
11	111	38.18	0.079	0.00131	98.96
	222	81.72	0.063	0.00084	98.99
12	111	38.21	0.079	0.00130	99.23
	222	81.73	0.063	0.00083	99.65
13	111	38.19	0.079	0.00130	99.47
	222	81.71	0.063	0.00083	99.96
14	111	38.18	0.079	0.00131	98.96
	222	81.72	0.063	0.00084	98.99

Таблица 2

Зависимость субструктурных характеристик кристаллов самородного золота различной степени перекристаллизации

Характеристика	Порядок субструктурных составляющих	Образцы				
		1	2	3	4	5
Ширина блоков, нм	I	101	102	110	103	–
	II	300	298	309	299	587
	III	–	–	996	986	1002
Угол между блоками, мин	I	1.5±0.2	2±0.5	3±0.8	4±0.8	–
	II	5±2.0	6±2.0	5±2.0	6±1.5	5±2.0
	III	–	–	9±2.0	12±2.0	10±2.0

Следующий масштабный уровень размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) ~ 300 нм, далее ~ 600 нм, затем 1–3 мкм.

Исследования совершенства кристаллической структуры зерен с кристаллической огранкой методом Шульца [1] выявили наличие в структуре разориентированных блоков, являющиеся субструктурными составляющими двух порядков для кристаллов с размерами 1–10 мкм 100 и 300 нм, и для кристаллов с размерами 100–300 мкм субструктурными составляющими трех порядков 100, 300 нм и 1 мкм. Блоки 1-го порядка ориентированы стороной вдоль направления [100] кристалла, а 2-го и 3-го — перпендикулярно ему. Размеры субмикронных составляющих 1-го, 2-го и 3-го порядков и углы разориентации δ между ними указаны в табл. 2.

Таким образом, зерна самородного золота месторождения скарнового типа Рябиновое, образуются в процессе агрегации более мелких частиц, формируя сложные системы взаимного проникновения с вмещающими минералами. Такая структура предполага-

ет развернутую поверхность с избыточной энергией, диссипация которой приводит к согласованному действию слагающих частиц, выражающемуся в упорядочении и перекристаллизации. Этот процесс осуществляется на всех масштабных уровнях, что отражается на одновременном присутствии частиц, находящихся на различных стадиях, и характеризующих то многообразие морфологических и структурных форм самородного золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиумом ДВО РАН интеграционного проекта 09-II-CY-08-002 «Гидротермальная благороднометаллическая (PGE, Au, Ag) минерализация в Центрально-Азиатском, Уральском (полярный сегмент) складчатых поясах: сравнительный анализ, возрастные рубежи, физико-химические условия формирования, методы определения и научные основы извлечения».

Литература

1. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 496 с.

ОКЕАНСКИЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ РУДЫ: УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, ОНТОГЕНЕЗ

В. Н. Свальнов, Т. Н. Алексеева

Институт океанологии РАН, Москва

tanina@blackout.ru

Мировой океан — уникальное природное образование, в пределах которого непрерывно формируется множество минеральных видов. Наиболее широко в пелагических областях океанов распространены оксигидроксиды железа и марганца, имеющие гидрогенное или гидротермальное происхождение. В окислительной обстановке оксигидроксиды концентрируются в виде железомарганцевых корок, макро- и микроконкреций, а также в форме оксидных пленок на биогенных остатках и неокристаллизованных коллоидов. Основными механизмами железомарганцевого рудогенеза являются коллоидно-химические, хемо-

сорбционно-каталитические и микробиологические процессы вблизи раздела вода — дно.

Для формирования рудных корок благоприятны плотный субстрат и положительные формы рельефа дна, в пределах которых придонные течения наиболее интенсивные, а скорости седиментации минимальные. Растут корки за счет взвешенных в водной толще оксигидроксидов. Железомарганцевые конкреции всегда погружены в осадок своей нижней частью, а верхней частью контактируют (до захоронения) с придонной водой, т. е. используют для роста как гидrogenные, так и диагенетические оксиды.

Железомарганцевые микроконкреции (средний размер не превышает 1 мм) оформляются главным образом в осадке, никогда не возвышаясь над дном. Они имеют краткую историю формирования, чутко реагируют на изменения параметров среды и могут служить надежным индикатором палеоокеанологических событий [1, 2]. Микроконкреции – полифазные рудные стяжения. В их составе обнаружены следующие минералы: вернадит безжелезистый и железистый, асболан-бузерит, бёрнессит гексагональный и моноклинный, тодорокит упорядоченный ($a = 9.75 \text{ \AA}$) и неупорядоченный смешаноканальный, марганцевый ферроксигит и гётит. Почти все минеральные фазы имеют высокую дисперсность, низкую степень окристаллизованности и пространственной упорядоченности.

В осадках биологически непродуктивных зон прослеживается тенденция увеличения железистости микроконкреций при переходе от Тихого океана к Индийскому и далее к Атлантическому. В микроконкрециях из осадков биопродуктивных зон Индийского и Тихого океанов преобладают безжелезистый вернадит и гексагональный бёрнессит. В непродуктивных зонах заметная трансформация минеральных фаз наблюдается только в микроконкрециях из доплейстоценовых осадков. В биопродуктивных зонах рудное вещество микроконкреций преобразуется быстрее. Конечным продуктом трансформации марганцевых минералов микроконкреций является, вероятно, бёрнессит, который на протяжении 3–5 млн лет сосуществует с другими минеральными фазами, а по-

зднее упорядоченный тодорокит трансформируется в бёрнессит через неупорядоченную смешаноканальную разновидность [1].

Онтогенез железо-марганцевых руд океана четко прослеживается в ряду: зародышевые пленки → микроконкреции → макроконкреции. Эти три формы объединяют окислительное минералообразование и локальное развитие восстановительных процессов за счет реакционно-способного органического вещества [1]. Как правило, пленки служат затравкой для роста микроконкреций, которые, в свою очередь, растворяясь в восстановительной среде, подпитывают конкреции рудными элементами. Главная особенность конкреций – формирование в двух разнородных средах. Практическая значимость конкреций на много порядков выше, чем микроконкреций и пленок, но сопоставима с рудными корками. Последние тоже образуются в окислительной обстановке, но их рост не зависит от диагенетических процессов в подстилающем субстрате, а в онтогенезе, вероятно, отсутствует этап формирования микроконкреций, вместо которого происходит импрегнирование субстрата оксигидроксидами железа и марганца по микротрещинам.

Литература

1. Свальнов В. Н. Динамика пелагического литогенеза. М.: Наука, 1991. 256 с.
2. Свальнов В. Н. Океанские марганцевые микроконкреции как индикатор условий седиментации // Тихоокеанская геология, 2001. Т. 20. № 6. С. 57–69.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ БОРАТЫ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЭЙТЕЛИТА И БЮЧЛИИТА

Т. Н. Светлякова, А. Е. Кох

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

svetlyakovatn@gmail.com

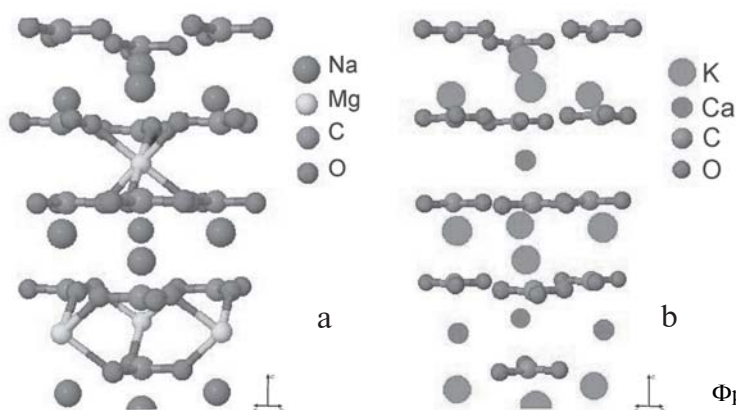
Поиск новых соединений редкоземельных боратов долгое время привлекает внимание исследователей, поскольку их кристаллы могут быть использованы как активные элементы лазеров, а также в качестве перспективных сцинтилляционных и нелинейно-оптических материалов. К настоящему времени обнаружена серия сложных редкоземельных ортоборатов с основной формулой $R_2X(BO_3)_2$, где R – щелочные и щелочноземельные металлы, X – редкоземельные элементы и/или их аналоги.

Преимущественно, открытые соединения являются производными структур минералов эйтелит $Na_2Mg(CO_3)_2$ (структурный тип доломита, пространственная группа $R\bar{3}$) и бючлиит $K_2Ca(CO_3)_2$ (структурный тип кальцита, пространственная группа $R\bar{3}m$). Эти минералы получили свою известность с начала 1970-х гг, когда соединения впервые удалось синтезировать и определить их структуру [1, 2]. Основу структур составляют плоские CO_3 -группы, простирающиеся перпендикулярно оси c (рис. 1). В структуре минералов

атомы Mg и Ca имеют шестерную координацию, занимая положение в центре практически идеальных октаэдров. В случае эйтелита все катионы расположены в последовательности $Na^+ - (CO_3 - Mg - CO_3)^- - Na^+$ таким образом, что пакеты $[Mg(CO_3)_2]^{2-}$ образуют слои вдоль c (0001), выше и ниже плоскости которых располагаются атомы Na в шестерной координации. В структуре бючлиита пакеты $(CO_3 - Ca - CO_3)^{2-}$ вытянуты перпендикулярно оси c . Атомы K несколько смещены из плоскости своего слоя, в результате чего полная координация K^+ может быть описана как 3+6. Такое окружение атомов K является одним из примеров 9-ной координации крупных щелочных металлов во многих структурах боратов.

В настоящей работе представлен обзор проведенных исследований по новым соединениям ортоборатов редких земель и их аналогов, являющиеся производными структур данных минералов.

Структура эйтелита $Na_2Mg(CO_3)_2$ является прототипом структур новых соединений $NaBaSc(BO_3)_2$ и



Фрагменты структур эйтелита (а) и бючлиита (b)

$\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ [3], обнаруженных нами в ходе проведения экспериментов в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) [4]. В структуре прототипа нейтральные по заряду пакеты $\{\text{Mg}[\text{Na}(\text{CO}_3)_2]\}$ упакованы в ромбоэдрической ячейке в шесть слоев. В отличие от $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, в структуре новых соединений слои двух разных составов $[\text{Ba}(\text{BO}_3)_2]$ и $[\text{Na}(\text{BO}_3)_2]$ образуют двухслойные пакеты двух типов $\{\text{M}^{3+}[\text{Ba}^{2+}(\text{BO}_3)_2]^{2+}\}^+$ и $\{\text{M}^{3+}[\text{Na}^+(\text{BO}_3)_2]^{2-}\}^-$. Таким образом, нейтральные по заряду двухпакетные (четырёхслойные) блоки укладываются по ромбоэдрическому принципу в 12 слоев кубической упаковки с вдвое увеличенным по сравнению с прототипом c -периодом [3].

Авторами [5] было получено соединение $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$, замещением атома Na на атом K в решетке соединения $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$. Вследствие различия размеров ионных радиусов Na^+ и K^+ , соединение $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ кристаллизуется в структурном типе бючлиита, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, пространственная группа $R\bar{3}m$.

К структурному типу природного карбоната бючлиита относится также соединение $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, впервые отмеченное Верстгеном [6]. Допирование Eu^{2+} : $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ приводит к интенсивному излучению при возбуждении в УФ области спектра, пики возбуждения и максимума излучения имеют место при 359 и 608 нм, соответственно. Интерес к исследованию этих соединений постоянно поддерживается обнаружением необычных оптических и структурных свойств их кристаллов [6].

К соединениям структурного типа бючлиита относится также $\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ [7]. Атомы K расположены между слоями параллельных BO_3 -треугольников таким образом, что координационный полиэдр атомов образуется тремя атомами O одного слоя и шестью атомами O другого слоя. Атомы Zr окружены шестью атомами O, образуя практически идеальный октаэдр. Поскольку данное соединение обладает значительным дупреломлением, оно представляет большой интерес для исследования.

Соединение состава $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ [8] кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}$ и структурно близко к эйтелиту. В структуре соединения искаженные TiO_6 -октаэдры и BO_3 -треугольники составляют пакеты из удвоенных слоев $[\text{Ti}(\text{BO}_3)_2]$, между которыми располагаются атомы Ba в шестерной координации.

В табл. 1 и 2 представлено сравнение основных структурных данных соединений, относящихся к типу бючлиита и эйтелита.

Общей структурной особенностью вышеописанных соединений боратов является наличие в основе структуры изолированных BO_3 -треугольников перпендикулярно оси c , располагающихся послойно. Образование пакетов из простых и удвоенных слоев

Таблица 1

Соединения ортоборатов структурного типа бючлиита

Формула соединения	Пространственная группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	Литература
$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ бючлиит	$R\bar{3}m$	$a = 5.3822$ $c = 18.156$	[2]
$\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$	$R\bar{3}m$	$a = 5.343$ $c = 16.520$	[6]
$\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$	$R\bar{3}m$	$a = 5.283$ $c = 17.518$	[7]
$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$	$R\bar{3}m$	$a = 5.4526$ $c = 17.781$	[5]

Таблица 2

Соединения ортоборатов структурного типа эйтелита

Формула соединения	Пространственная группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	Литература
$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ эйтелит	$R3$	$a = 4.942$ $c = 16.406$	[1]
$\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$	$R3$	$a = 5.0205$ $c = 16.3844$	[8]
$\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$	$R3$	$a = 5.2394$ $c = 34.5919$	[3]
$\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$	$R3$	$a = 5.3338$ $c = 35.8303$	[3]

между полиэдрами катионов и BO_3 -группами. Также характерно то, что параметр элементарной ячейки c значительно превышает по величине значение параметра a .

Таким образом, положение соединений с общим формульным составом $\text{R}_2\text{X}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}$; $\text{X} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$) в минералогической систематике А. А. Годовикова определяется как следующее: Тип — кислородные соединения; Класс — бораты; Надотдел — ортобораты; Отдел — сложные; Отряд — островные, субслоистые.

По расположению частиц в кристаллической структуре представленные соединения могут быть отнесены к структурным типам эйтелита или бючлита.

Литература

1. *Pabst A.* The crystallography and structure of eitelite, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ // *Am. Mineral.* 1973. V. 58. P. 211—217.
2. *Pabst A.* Synthesis, properties, and structure of $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ // *Am. Mineral.* 1974. V. 59. P. 353—358.
3. *Seryotkin Yu., Bakakin V., Kokh A. et al.* Synthesis and crystal structure of new layered $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates. // *J. Solid State Chem.*, 2010. V. 183. P. 1200—1204.
4. *Светлякова Т. Н., Кононова Н. Г., Кох А. Е., Кох К. А., Пальчик Н. А.* Исследование фазообразования в системе BaB_2O_4 - NaBO_2 - MBO_3 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Y}$) и новый ортоборат $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ // *Ж. Неорг. Химии.* 2011. Т. 56. № 1. С. 1—6.
5. *Gao J., Song L., Hu X., Zhang D.* A buetschliite-type rare-earth borate, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ // *J. Solid State Chem.* 2010 (in press)
6. *Akella A., Keszler D.A.* Structure and Eu^{2+} luminescence of dibarium magnesium orthoborate // *Mater. Res. Bull.* 1995. V. 30. № 1. P. 105—111.
7. *Akella A., Keszler D.A.* Buetschliite derivative $\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ // *Inorg. Chem.* 1994. V. 32. P. 1554—1555.
8. *Zhang S., Wu X., Chen X. et al.* Phase relation in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system and the crystal structure of $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. Iss. 5. P. 783—788.

ОСОБЕННОСТИ БИМИНЕРАЛИЗАЦИИ НА КРИТИЧЕСКИХ РУБЕЖАХ ПОЗДНЕГО ПАЛЕОЗОЯ

К. М. Седаева

Московский государственный университет, Москва

sedaeva-mgu@mail.ru

В геологической истории палеозоя зафиксированы уровни появления в биокосной системе специфических карбонатных образований (*рифоподобных микробиальных образований и моноксонных органогенных построек*) и генетически чуждых биогенных силицитов, битуминозных гидрокарбонатов — эвксинитов (по устному сообщению А. Е. Лукина) или глинистого горизонта среди карбонатных отложений [7, 11, 12, 15, 16 и др.]. Время их формирования совпадает со временем проявления разномасштабных биотических событий — массового вымирания организмов, рассматриваемых многими исследователями как кризисные рубежи, отражающие время перестройки палеоэкосистемы и биосферы. В позднем палеозое были выявлены биотические события на рубеже силура и девона, франского и фаменского веков позднего девона, девона и карбона, ранней и средней перми. Биотические события были вызваны проявлениями масштабных деструктивных геотектонических процессов (*в основном, рифтогенного характера*), которые происходили на раннем или заключительном этапах каледонского или герцинского циклов орогенеза [2, 3, 12 и др.].

Деструктивные геотектонические процессы были обусловлены периодическими флуктуациями внутренней температуры мантии и изменениями ее свойств, происходившими на фоне постепенного остывания планеты и изменения ее положения на гелиоцентрической орбите [6, 14 и др.]. Это вызвало: 1) активизацию разномасштабных эндогенных про-

цессов с участием плюмово-мантийного магматизма; 2) излияние базальтоидов и их производных и 3) дестабилизацию геомагнитного поля Земли. Это в свою очередь обусловило активное и концентрированное рудообразование нередко с формированием глобальных металлогенических стратоединиц [1, 5 и др.]. Синхронно с этим происходило воздымание и опускание значительных блоков земной коры, в том числе образование систем поднятий и впадин по периферии древних платформ, что приводило к дальнейшему углублению или обмелению тех или иных участков крупных морских бассейнов [4, 8, 10, 13 и др.]. Тектоно—магматические процессы обусловили: 1) поступление значительного количества SiO_2 , серы, CO_2 и других газов, и сопутствующих малых и редких элементов в атмосферу и гидросферу; 2) резкие эвстатические флуктуации уровня моря; 3) палеоклиматические изменения; 4) изменение режима седиментации и 5) появление аноксидных условий в морских бассейнах [3, 7, 12, 15, 16]. Это повлекло за собой изменение палеоландшафтных обстановок и палеоэкологических условий и вызвало, с одной стороны, биотический кризис, а с другой — усиление биохимической деятельности микробиальных сообществ — микробионтов, и адаптацию и расцвет одной из групп организмов на фоне повышенного содержания в атмосфере и гидросфере продуктов вулканической и тектоно-магматической деятельности. С экологическими и биотическими событиями связано появление в биокосной системе уровней накопления специфиче-

ческих по способу образованию и составу седиментолитов среди карбонатных отложений, отражающих кратковременный интервал в геологической истории, неблагоприятный для существования многих представителей морской биоты и расцвет прокариот и одной из групп эукариот, участвующих в их образовании.

Среди них наиболее распространены на площади и в разрезе специфические карбонатные образования, представленные рифоподобными микробными образованиями, реже монотаксонными органогенными постройками раннего девона, позднего девона — раннего карбона и ранней—средней перми. Они встречаются в разрезах осадочного чехла древних платформ Северного полушария и в зоне их сочленения с палеозойскими структурами. Для них характерно: 1) обедненный состав эукариот, 2) низкая степень их видового состава и 3) почти полное отсутствие организмов — биогермообразователей в должном количестве, кроме табулятоморфных кораллов (для раннего девона), строматопороидей (для девона—карбона) и мшанок (для ранней—средней перми), формирующих эпизодически и локально небольшие по мощности монотаксонные органогенные постройки. Рифоподобные микробные образования, сложенные, преимущественно, иловыми известково-микробными осадками, представляющими собой трансформированный продукт жизнедеятельности ископаемых микроорганизмов специфических экосистем. Им характерна повышенная и в то же время изменчивая мощность (от 100—150 до 500—600, а иногда до 800 м) и низкая степень литолого—петрографического разнообразия. Их формирование происходило на критических рубежах палеозоя в крайне мелководных обстановках на фоне ускоренного погружения дна бассейна седиментации и активного микробного карбоната накопления, что способствовало утилизации избытка CO_2 и других газов из атмосферы и гидросферы при повышенной биохимической активности прокариот и захоронению органического вещества, участвующего в их строении. Со временем формирования специфических карбонатных образований хронологически совпадает эпоха интенсивного накопления ОВ и положение нефтематеринских горизонтов во многих нефтегазоносных бассейнах Северного полушария: Тимано-Печорский, Волго-Уральский, Западно- и Восточно-Сибирский НГБ [11—13 и др.] и нефтегазоносные провинции Канады (провинция Альберта) и США (штаты Вайоминга, Монтана, Техас) [9 и др.].

Биогенные силициты с массовыми остатками радиолярий, реже губок среди карбонатных отложений наблюдаются на определенных хроностратиграфических уровнях по периферии древних платформ, они приурочены к областям развития глубинных разломов и эффузивных образований и совпадают с областью распространения пирокластических пород. Кремневые образования в виде желваков, конкреций, линз, реже маломощных прослоев характеризуются кварц-халцедоновым составом. Им присущи повышенные содержания ртути (*в 100—500, реже 1500 раз выше кларка*), серебра (*в 5—100 раз выше*

кларка), олова и цинка (*в 20—100 раз выше кларка*), и других халькофильных и сидерофильных элементов, что отражает их связь с гидротермальными процессами [7 и др.]. Их формирование было связано с изменением гидрохимии морских вод в результате поступления в морские бассейны продуктов вулканической деятельности и просачивания гидротермальных растворов по глубинным разломам в связи с тектоно-магматической активизацией на кризисных рубежах позднего палеозоя. Это в свою очередь обусловило появление и расцвет кремневых организмов, утилизирующих избыток SiO_2 , и вредные для существования известковых морских организмов микроэлементы из гидросферы и атмосферы, что привело в дальнейшем к смене биогенного карбоната накопления на кратковременную кремневую седиментацию и к образованию биогенных силицитов в биокосной системе.

На определенных интервалах карбонатных разрезов Восточно-Европейской и Северо-Американской платформ наблюдаются пограничные (между двумя стратиграфическими подразделениями разного ранга) маломощный глинистый горизонт (или) эвксиниты. На уровне их появления зафиксировано резкое снижение численного состава некоторых групп фауны и флоры, их биоразнообразия и существенная смена палеонтологических комплексов как в региональном, так и субглобальном масштабе, а также геохимическая аномалия (в 10—100 раз выше кларка) иридия, никеля, кобальта, хрома, ртути, мышьяка, сурьмы, урана, золота, серебра и других элементов. На этих же уровнях (особенно для рубежа девона—карбона) фиксируется аномальное состояние геомагнитного поля планеты, существовавшее во время их накопления и образования. В них наблюдаются тончайшие пропластки эвксинитов (*темноцветных битуминозных известково-глинистых пород, обогащенных Сорг. до 5—17 %*) и (или) светлых бентонитов (*образовавшихся по пепловому туфу*), а также рассеянная сульфидная минерализация микробной природы в виде мельчайших скоплений микроагрегатов пирита с несколько повышенной концентрацией благородных и редкоземельных элементов. Вмещающие их карбонатные отложения представлены мелководно-морскими микриво-микробными или монотаксонными детритовыми известняками. Их формирование происходило на фоне нестабильной геотектонической обстановки, флуктуаций уровня моря и неустойчивого (аномального) состояния геомагнитного поля Земли, в относительно глубоководных аноксидных условиях, реже в мелководно-морском полузамкнутом бассейнах, в которых происходило захоронение ОВ микробной природы и тонкой вулканокластике с дальнейшим их преобразованием в процессе литогенеза [11, 12 и др.]. В этом случае, глинистое вещество являлось коллектором, в котором происходили: 1) захоронение исходного ОВ микробной природы, и 2) локализация и концентрация полезных компонентов при утилизации микробионтами продуктов вулканической и тектоно-магматической деятельности из гидросферы и атмосферы, и в целом из биосферы.

Таким образом, в биокосной системе отмечаются уровни появления специфических карбонатных образований и генетически чуждых биогенных силицитов, эвксинитов и глинистого горизонта среди карбонатных отложений. Они знаменуют собой время перестройки палеоэкосистемы и биосферы и одновременно время расцвета микробных сообществ и отдельных групп организмов, утилизирующих последствия абиотических и биотических событий, отражая тем самым особенности биоминерализации на критических рубежах позднего палеозоя.

Литература

1. *Абдрахманов К. А.* Глобальные металлогенические стратоединицы и их рудогенерирующие источники // *Фундаментальные проблемы месторождений полезных ископаемых и металлогения. Материалы XXI Международной научн. конф. М.: МГУ. 2010. С. 117—118.*
2. *Алексеев А. С.* Массовое вымирание в фанерозое. Автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1998. 76 с.
3. Биотические события на основных рубежах фанерозоя. М.: МГУ, 1989. 176 с.
4. *Веймарн А. Б., Милановский Е. Е.* Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых регионов Евразии // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 1990. Т. 65. Вып. 4. С. 34—47. Вып. 6. С. 9—23.
5. *Дергачев А. Л.* Эволюция вулканогенного колчеданообразования в истории Земли // Автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2010. 60 с.
6. *Добрецов Н. Л.* Корреляция биологических и геологических событий в истории Земли и возможные механизмы биологической эволюции // *Палеонтологический журнал*, 2003. № 6. С. 4—15.
7. *Максимова С. В.* Биогенные силициты — показатель активизации глубинных разломов // *Бюлл. МОИП. Отд. Геологии*, 1978. Т. 53 (6). С. 152—161.
8. *Парфенов Л. М., Ноклеберг У. Дж., Мангер Дж. У. Х. и др.* Формирование коллажа террейнов орогенных поясов Тихоокеанского обрамления // *Геология и геофизика*, 1999. Т. 40. № 11. С. 1563—1574.
9. *Перродон А.* Формирование и размещение месторождений нефти и газа. М.: Недра, 1991. 359 с.
10. *Ремизова С. Т., Ремизов Д. Н.* Геодинамическая позиция раннедевонских водорослевых биогермов // *Рифы и карбонатные псефитолиты: Материалы Всерос. совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 148—149.*
11. *Седаева К. М.* Рифогенные образования кризисных рубежей палеозоя // *Материалы Междн. совещания «Геология рифов». Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 147—149.*
12. *Седаева К. М., Рябинкина Н. Н., Кулешов В. Н., Валяева О. В.* Отражение Хангенбергского глобального геологического события рубежа девона и карбона в разрезах западного склона Приполярного (р. Кожим) и Южного (р. Сиказа) Урала // *Литосфера*, 2010. № 6. С. 25—37.
13. Тектоника и зоны нефтегазоаккумуляции Камско-Кинельской системы прогибов. М.: Недра, 1965. 247 с.
14. *Хаин В. Е., Ясаманов Н. А.* Крупнейшие тектонические события и галактическая орбита // *Докл. РАН*, 1993. Т. 331. № 5. С. 261—263.
15. *Walliser O. H.* Geologic processes and global events // *Terra cognita*, 1984. № 4. P. 17—20.
16. *Walliser O. H.* Global Events and Event Stratigraphy in Phanerozoic // Berlin, Heidelberg, New York: Springer. 1995. 333 p.

МЕТАКРИСТАЛЛЫ ПИРИТА С ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА С ПРИЗНАКАМИ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Е. Б. Трейвус¹, Н. Н. Пискунова², В. И. Силаев²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург; evgtrivos@mail.ru

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

Кубические метакристаллы пирита размером до 1.5 см отобраны из массивных светло-серых алевроаргиллитов, переданных в геологический музей Института геологии Коми научного центра предположительно М. Н. Костюхиным. Точная геологическая привязка образцов не сохранилась, но со значительной долей уверенности можно предполагать, что упомянутые алевроаргиллиты принадлежат к среднепалеозойским отложениям Восточной (палеоокеанической) структурной зоны Полярного Урала.

Пиритсодержащие алевроаргиллиты по пористости и плотности сложения отвечают уровню катагенеза-раннего метагенеза. Под микроскопом они характеризуются типичной обломочной алевропелито-

вой структурой, их средний химический состав по данным рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДС MESA-500W) имеет следующий вид (мас. %): SiO₂ 63.81; TiO₂ 0.97; ZrO₂ 0.02; Al₂O₃ 27.70; Fe₂O₃общ 1.25; Cr₂O₃ 0.03; MnO 0.01; MgO 0.25; CaO 0.89; SrO 0.01; K₂O 3.34; Rb₂O 0.02. Пересчет приведенных данных на нормативно-минеральный состав показывает, что алевроаргиллиты состоят на 68 % из диоктаэдрической гидрослюда (иллита), на 30 % из кварца и на 2 % из пирита.

Исследованные метакристаллы обнаруживают анатомическую неоднородность и множество ксеноминеральных включений, преимущественно кварца (рис. 1). Многие из этих кристаллов характеризуются

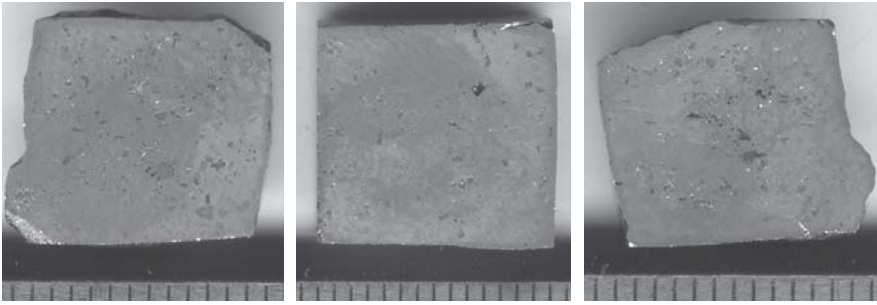


Рис. 1. Разрезы типичных метакристаллов пирита. Вариация цвета отражает анатомическую неоднородность, частицы темно-серого цвета – включения кварца и иллита

своеобразной гранной скульптурой. Это выражается в том, что каждая пара противоположных граней (100) обладает собственными морфологическими особенностями.

На гранях одной из таких пар видны лишь один-два концентрических бугорка роста, слои от которых распространяются на всю редко-бугорчатую грань (рис. 2, а).

Грани другой пары визуально выглядят как фестончатые поверхности. При большем разрешении выявляются многочисленные бугорки с плоскими вершинами, разделенные глубокими углублениями (рис. 2, б). У некоторых бугорков на их периферии различима слоистость. Диаметр бугорков сильно варьируется. Одни из них могут иметь величину в несколько миллиметров, занимая значительную площадь грани, размер других составляет лишь доли мм. Форма бугорков изменяется от округлой до эллипсоидной; в последнем случае вицинали располагаются параллельно друг другу, ориентируясь своими длинными осями вдоль одного из ребер куба. Грани рассматриваемой пары имеют также участки без бугорков. На таких участках проявляются системы округлых ступеней роста, надвинутых друг на друга и спускающихся как террасы таким образом, что не удается различить центры, откуда эти слои исходят. Последние при этом могут быть как очень тонкими, так и сравнительно толстыми.

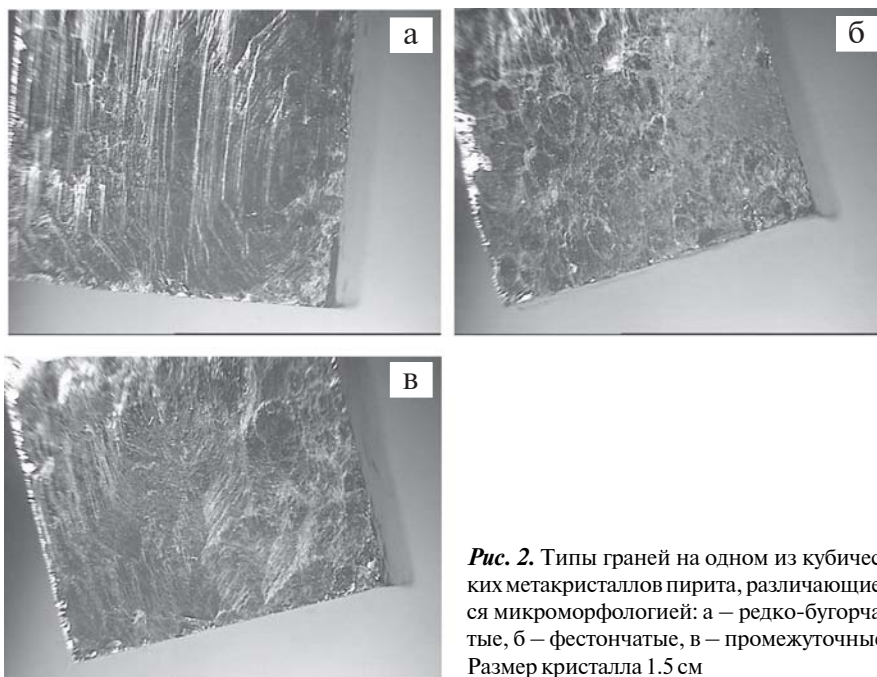


Рис. 2. Типы граней на одном из кубических метакристаллов пирита, различающиеся микроморфологией: а – редко-бугорчатые, б – фестончатые, в – промежуточные. Размер кристалла 1.5 см

Наконец, третья пара противоположных граней по своей скульптуре представляет собой нечто промежуточное между описанными двумя другими парами граней. На части поверхностей этих граней реализуется обычный слоисто-ступенчатый микрорельеф с ориентированным в одном направлении спуском слоев-ступеней. Другая часть поверхности характеризуется описанный выше фестончатостью (рис. 2, г). Описаний подобных скульптур на гранях кристаллов пирита в литературе нам не встречалось.

Как известно, все грани куба принадлежат одной простой форме, т. е. являются симметрично равными, в том числе и в рамках того вида симметрии, к которому принадлежит пирит ($2/m\bar{3}$). Поэтому и скульптура всех его граней теоретически должна быть тождественной. Следовательно, описанные различия в микроморфологии граней исследованных кристаллов могут быть объяснены только локальными особенностями минералообразования.

Один из кристаллов был помещен нами на петрографические салазки, укрепленные на столике бинокля. Это позволяет перемещать кристалл в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, выводить центр бугорка на перекрестье нитей окуляра, определять X, Y-координаты этого центра и далее строить на миллиметровке карту вициналей (рис. 3). Так как вицинальный бугорок является плоским, то его центр определялся на глаз, хотя при выбранном увеличении шкалы этих салазок позволяют находить упомянутый центр с точностью до 0.1 мм.

Большая часть бугорков роста выстраивается в цепочки, ориентированные в направлениях [10] и [11] или близко к этому (рис. 3). Наличие таких цепочек может быть истолковано как признак образования вициналей на дислокациях, располагающихся в определенных плоскостях. Известно, что причиной ростовой слоистости могут быть только винтовые дислокации или краевые дислокации с винтовой компонентой. Исходя из этого, отмеченные выше цепочки аксессуариев роста можно трактовать как декор винтовых дислокаций, лежащих в плоскостях скольжения (сдвига) структуры, направле-

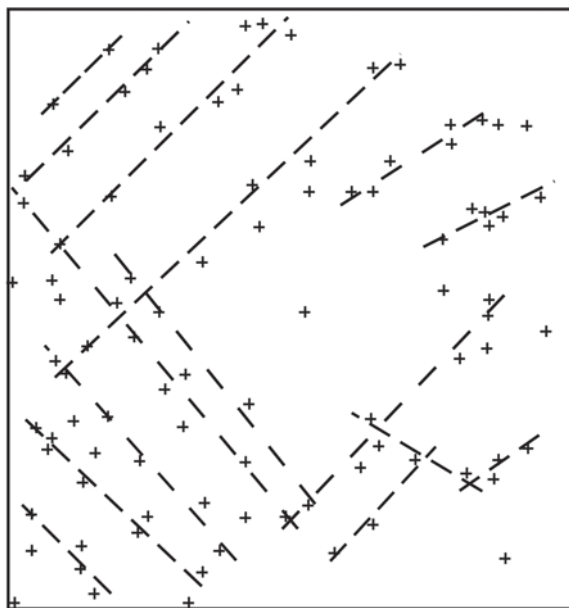


Рис. 3. Схема расположения аксессуаров роста на одной из фестончатых граней кубического метакристалла пирита. Центры аксессуаров показаны крестиками. Пунктирные линии – направления цепочек аксессуаров, лежащих на выходе на поверхность грани плоскостей скольжения

ние которого совпадает с вектором ориентированного давления на кристалл.

Результаты изучения кристаллов пирита с помощью атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima, NT-MDT, оператор В. А. Радаев) подтверждают вывод о том, что их образование, по крайней мере, на заключительном этапе происходило строго по механизму слоистого роста, активированному винтовыми дислокациями. На контрастных по скульптурам парах граней, исследованных методом АСМ, были обнаружены ступени роста высотой от 4 до 40 и более нанометров, исходящие на фестончатых гранях из множества, а на редко-бугорчатых – из двух-трех центров роста. И хотя дислокационные каналы при этом четко не идентифицируются, места их предполагаемого расположения могут быть определены по характерной «изъеденности» микрорельефа (рис. 4, а). Это обусловлено тем, что окрестности упомянутых каналов, как места наибольшего напряжения, характеризуются наиболее плотным скоплением примесей, способствующих локальному растворению кристаллов при малейшем изменении внешних условий.

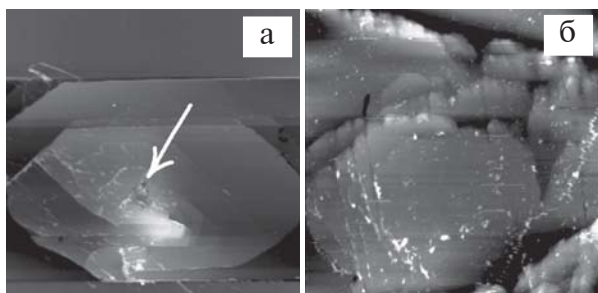


Рис. 4. Разъединенный канал в центре многозаходной дислокационной спирали, выходящей на редко-бугорчатую поверхность кубической грани пирита (а) и плоский верх ростовых бугорков на фестончатой грани (б). АСМ-изображения участков размером 90×90 мкм

Обнаружены существенные несовпадения микроморфологии бугорков роста на гранях разных пар. На редко-бугорчатых гранях можно наблюдать полигональные спирали роста, сложенные ступенями с относительно ровным фронтом (рис. 4, а). На фестончатых же гранях ступени роста имеют микромасштабные изломы, в результате чего практически все холмики приобретают закругленную форму (рис. 4, б). Такая разница в геометрии источников роста может указывать на неравновесную адсорбцию примесей. Та грань, которая в результате пластических напряжений получила больше выходов дислокаций, должна, благодаря этому, расти намного быстрее. Однако дефекты являются также и участками наиболее вероятной адсорбции примесей, которые могут ингибировать рост грани (рис. 5). Более медленно нарастающая грань с единичной дислокацией успевает отгонять часть примесей, в результате чего фронт ступеней на такой грани остается относительно ровным.

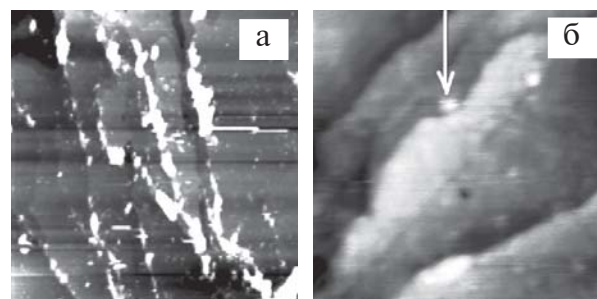


Рис. 5. Цепочки включений на краях ступеней фестончатой грани (а) и картина торможения ступени роста частицей примеси (б). АСМ-изображения участков размером 25×25 (а) и 2×2 (б) мкм

По данным Раман-спектроскопии (LabRam HR 800, Noga, оператор С. И. Исаенко) размер включений на фестончатых гранях (кварц, иллит, кальцит) не превышает 4 мкм. Редко-бугорчатые, напротив, часто захватывают относительно крупные (до 20 мкм) частицы иллита, ангидрита и кальцита (рис. 6). Такие включения легко выкрашиваются, оставляя после себя характерные отпечатки. Внутри одной из подобных ямок по данным АСМ обнаруживается слоистое строение поверхности (рис. 7).

Согласно [1], пирит при комнатной температуре и атмосферном давлении является хрупким материалом, не склонным к пластическим деформациям. Последние начинают проявляться только в условиях повышенных давлений и температур. Этот вопрос неоднократно обсуждался в литературе. В настоящее время температура начала таких деформаций пирита в рудных месторождениях оценивается примерно в 200 °С [2] без указания на то, при каких давлениях это происходит. Из описания опытов при 600–700 °С (тоже без указания величины давления) следует, что при векторе давления $[110]$ активируется скольжение в плоскостях (001) в направлении $[100]$, а при векторе давления $[100]$ скольжение происходит в плоскостях (110) в направлении $[1\bar{1}0]$. Отмечается также [3], что при давлении в 75 МПа (750 бар), ориентированном в направлении $[100]$ (возможно, при тех же температурах) наиболее вероятным является скольжение

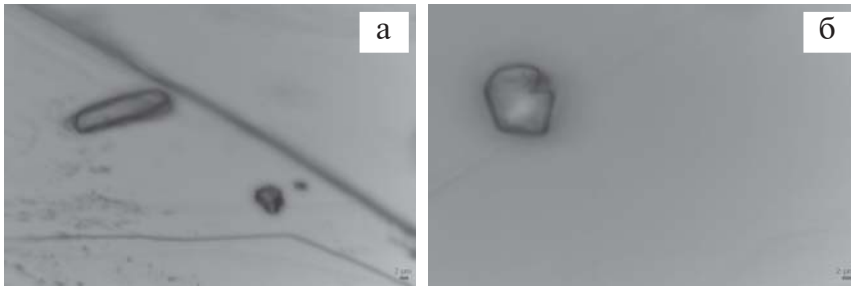


Рис. 6. Включения иллита (а) и ангидрита (б), захваченные редко-бугорчатой гранью пирита

в плоскости (001) в направлении [100]. При этом подчеркивается, что последний вариант приводит к разориентации микроблоков в кристалле пирита на 5–15°. Кроме того, на основании результатов анализа распределения дислокаций в природных образцах было показано [4], что скольжение в кристаллах пирита наиболее легко происходит именно в плоскости (100) в направлении [011].

Таким образом, наиболее вероятными и типичными для пирита являются плоскости скольжения (100) и (110). Н. П. Юшкин получил цепочки ямок травления на гранях куба пирита, располагающиеся по отношению друг к другу под углом в 70° [1]. Это означает, что одна из таких цепочек имела ориентацию [10], а другая [13]. Последнее направление на исследованных нами кристаллах не было обнаружено. Не исключено, что цепочки с ориентацией [13], будучи редкими и короткими, были пропущены нами из-за многочисленности цепочек [11]. Тот же автор [1], ссылаясь на зарубежную работу, отмечает, что по рентгеновским данным в пирите возможна спайность по плоскостям (100) и (311), с чем согласуется ориентация установленных им цепочек ямок травления, т. е. плоскостей скольжения в кристалле пирита. Измерения на гониометре показали, что, судя по смещению световых рефлексов от разных участков одной и той же грани кристалла пирита, углы разориентации микроблоков на фестончатых гранях достигают примерно 4–6°. Это в 2–3 раза превышает углы разориентации микроблоков в случае редко-бугорчатых граней.

Таким образом, наличие в исследованных кристаллах пирита ориентированных плоскостей скольжения свидетельствует в пользу идеи образования этих кристаллов в условиях одностороннего давления, близкого к нормали к одной из трех пар граней. Согласно современным представлениям [5], катагенез осадочных пород, т. е. наиболее обычная стадия их постдиагенетических изменений, происходит приблизительно при температурах от 25 до 200 °С и в диапазоне давлений от 10 до 200 МПа. Это соответствует погружению осадочных горных пород на глубину не менее, чем 1000 м. Очевидно, что именно на этой стадии литогенеза возможно образование метакристаллов пирита, осуществляющееся в анизотропной по условиям роста и проявлению механических деформаций геологической обстановке. Понятно, что РТ-условия, характерные для катагенеза, не отвечают вышеупомянутым экспериментальным оценкам условий пластического деформирования пирита. Однако, судя по природным объектам, геологический масштаб времени может компенсировать недостаток тем-

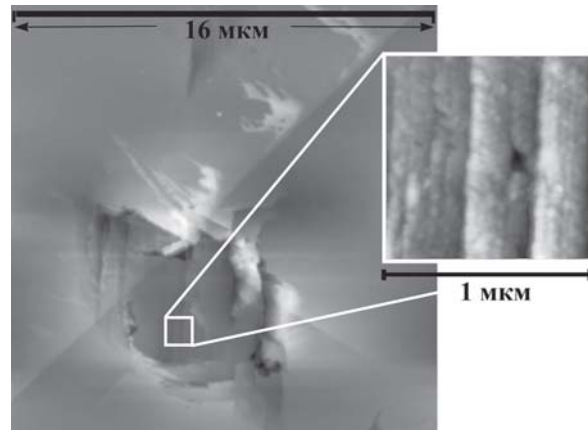


Рис. 7. Форма ямки, оставшейся на поверхности редко-бугорчатой грани после выкрашивания включения. АСМ-изображения

пературы и давления, обеспечив образование пластических деформаций в кристаллах пирита и при меньших значениях РТ, чем это указано в работе [2]. В этой связи обращает на себя внимание то, что авторы упомянутой статьи поставили в ее заголовке знак вопроса, указывая тем самым на неясность того, насколько низким в действительности может оказаться термодинамический предел пластической деформации природного пирита.

Мы полагаем, что выявленные особенности микроморфологии граней на кристаллах пирита могут служить дополнительным источником информации о катагенезе и метагенезе осадочных пород, включая информацию и о реальных РТ-условиях соответствующих процессов литогенеза.

Литература

1. Юшкин Н. П. Механические свойства минералов. Л.: Наука, 1971. 283 с.
2. Barrie C. D., Boyle A. P., Salter M. How low can you go? – Extending downwards the limits of plastic deformation in pyrite // Mineral. Mag., 2009. V. 73. № 6. P. 895–913.
3. Barrie C. D., Boyle A. P., Cox S. F., Prior D. J. Slip systems and critical resolved shear stress in pyrite: an electron backscatter diffraction (EBSD) investigation // Mineral. Mag., 2008. V. 72. № 6. P. 1181–1199.
4. Goethem L. V., Van Landuyt J., Amelinckx S. Study of the glide elements in pyrite by means of electron microscopy and electron diffraction // Amer. Mineral., 1978. V. 63. № 5, P. 548–550.
5. Сергеева Э. И. Эпигенез осадочных пород. СПб.: СПбГУ, 2004. 151 с.

ПРАВИЛО ФАЗ КАК ДВИЖУЩАЯ СИЛА ЭВОЛЮЦИОННОЙ ДИВЕРСИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО МИРА

А. П. Хомяков

ИМГРЭ, Москва

noomin@mail.ru

*«...не везде ли мы видим взаимный союз вещей,
в пользу друг другу бытие свое имеющих?»*

М. В. Ломоносов [5]

Как известно, отношение между числом компонентов (N), числом фаз (P) и числом степеней свободы (F) гетерогенной физико-химической системы, выведенное Дж. Гиббсом из основных законов термодинамики, выражается правилом фаз $P + F = N + 2$ или в частной форме правилом $P = N^I$, из которого следует, что при произвольных температуре и давлении число равновесно сосуществующих фаз системы не может превышать числа ее независимых компонентов. Это следствие, позволяющее возвести роль правила фаз в имманентно связанный с ним термодинамический принцип минимизации числа равновесно сосуществующих минералов, было успешно использовано В. М. Гольдшмидтом [2] и Д. С. Коржинским [4] как теоретическая основа разработанных ими графических методов анализа минеральных парагенезисов. В самом деле, большинство магматических и метаморфических пород литосферы слагается не более чем трех- или четырехфазными ассоциациями породообразующих минералов, что, как показано ниже, характерно и для минералогически уникальных объектов.

Среди наиболее высокоминерализованных объектов природы особое место занимают массивы агапитовых нефелиновых сиенитов, которые, составляя ничтожную долю изверженных пород литосферы, превосходят по разнообразию минералов (свыше 1000 видов) породы любой другой формации. Ярким примером таких объектов являются щелочные массивы Хибинских и Ловозерских тундр, с которыми связаны крупнейшие в мире месторождения редкометалльно-фосфатного сырья. Хорошо изученные еще экспедициями А. Е. Ферсмана, эти массивы продолжают удивлять научный мир необыкновенными открытиями, о чем свидетельствует следующая статистика: если за 80-летний период с начала детальных исследований (1890—1970) в них было описано 33 неизвестных науке минерала, то за более короткий период с 1971 по 2010 год — около 170 таких минералов [10, 12]. Основная их часть установлена в пегматитах ультраагапитового типа [8], содержащих в качестве характерных минералов водорастворимые соли натрия — индикаторы предельно щелочного состояния природного вещества. В таком состоянии магматические расплавы приобретают свойства универсальных растворителей, чем

определяются ярко выраженный комплексный характер месторождений, связанных с агапитовым магматизмом, и их чрезвычайное минералогическое разнообразие.

Полный кадастр описанных к настоящему времени минералов Хибино-Ловозерского комплекса включает около 700 видов, в состав которых только в качестве обязательных (видообразующих) входит около половины стабильных элементов периодической системы. Общее же число минералов этого комплекса с учетом еще не выявленных, по нашей оценке, многократно превосходит указанную цифру. С точки зрения физической химии, мы имеем здесь дело со своеобразной мегасистемой, число фаз которой может быть приведено в соответствие с числом фазообразующих компонентов лишь путем ее разбиения на большое множество частных систем. Вместе с тем для главных типов пород Хибин и Ловозера, как и для магматических пород в целом, характерны не более чем трех- и четырехфазные ассоциации породообразующих минералов. Это относится, в частности, к породам дифференцированного комплекса Ловозерского массива, сформировавшимся в процессе фракционной кристаллизации агапитовой магмы. Вертикальный разрез этого комплекса представлен толщей переслаивающихся уртитов-фойяитов-луявритов, которые на 90 % слагаются нефелином, калиевым полевым шпатом и эгиринном, отличаясь друг от друга в основном количественным соотношением трех названных минералов. Комплекс насыщен многочисленными телами жильных и шлировидных пегматитов ультраагапитового типа, краевые зоны которых по составу главных минералов, как правило, близко соответствуют вмещающим породам, а центральные слагаются минеральными ассоциациями, сформировавшимися в процессе кристаллизации остаточных расплавов. Среди наиболее минерализованных тел этого типа выделяется пегматитовая залежь Юбилейная на горе Карнасурт, в которой установлено около 60 различных минералов, относящихся к 13 классам и подклассам химических соединений — оксидам, галогенидам, сульфидам, арсенидам, карбонатам, фосфатам, фосфатосиликатам, алюмосиликатам, бериллосиликатам, боросиликатам, цирконо-, титано- и ниобосиликатам. При этом, наряду с петрогенными O, H, Si, Al, Na, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, собственные минералы в Юбилейной образуют около 20 других элементов: Li, Be, Sr, Ba, V, Ln, Th, U, Zr, Nb, P, Zn, Pb, As, Co, F, Cl, S, C.

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

Согласно [8], процесс формирования минеральных ассоциаций ультрааппаитовых пегматитов подчинен трем основным стадиям эволюции кислотно-основных свойств минералообразующих растворов, соответствующих стадиям возрастающей (I), максимальной (II) и понижающейся (III) щелочности. Продукты I стадии обычно слагают краевые зоны сложных или целиком тела простых пегматитов, тогда как продукты II и III стадий локализируются преимущественно в центральных ядрах сложных пегматитов или накладываются на более ранние минеральные комплексы с образованием эпигенетических жил. По особенностям минерального состава продукты I стадии обычно близки к вмещающим породам. Своеобразие конкретных пегматитовых тел в основном определяется характером наиболее щелочных ассоциаций II стадии, продукты которой отражают максимальную степень насыщения минералообразующего раствора щелочными, летучими и редкими элементами. Стадия III по концентрации сильных оснований примерно соответствует предыдущей, но является более низкотемпературной, характеризуется повышенной активностью воды и кислотных компонентов. На этой стадии образуются цеолиты, развиваются псевдоморфозы гидратированных титано-, ниобо- и цирконосиликатов по соответствующим высокощелочным аналогам, происходит отложение минералов наиболее дефицитных элементов щелочных магм. В целом от стадии к стадии разнообразие минерального состава пегматитов существенно увеличивается. Параллельно увеличивается структурная и химическая сложность минералов более поздних ассоциаций. В качестве примера укажем на минеевит-(Y) $\text{Na}_{25}\text{Ba}(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy})_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$, который содержит в своем составе пять разных анионов и анионных групп, играющих самостоятельную кристаллохимическую роль в его структуре.

Подчеркивая наличие весьма резкого контраста между относительно малым числом породообразующих и чрезвычайно широким разнообразием прочих минералов в дериватах аппаитовых магм, мы демонстрируем на этом ярком примере основополагающую роль термодинамического правила фаз как фактора, определяющего универсальный, присущий любым эволюционирующим природным системам подобного рода, порядок выделения минералов — от породообразующих к редким и все более уникальным по составу, структуре и свойствам — из многокомпонентных минералообразующих сред, что придает правилу фаз роль главной движущей силы эволюционной диверсификации минерального мира.

Пожалуй, впервые на важную роль этого правила в эволюции пегматитовых систем обратил внимание А. Е. Ферсман [7]. Установив в различных телах гранитных пегматитов отчетливую тенденцию к совпадению числа минералов, в среднем близкого к 20–25, с числом элементов, строящих самостоятельные решетки, он заключил, что *объяснение этой закономерности может лежать только в применении правила фаз В. М. Гольдшмидта*, согласно которому *максимальное количество твердых минералов, которые могут суще-*

ствовать одновременно, равно количеству отдельных компонентов, содержащихся в минералах. Им же были обоснованы положения о том, что *пегматитовые процессы можно рассматривать как последовательную смену равновесий, подчиняющихся физико-химическим закономерностям*, и что *эволюция пегматитового процесса сводится к охлаждению системы, постепенному выделению летучих и твердого кристаллического осадка, перемещению по некоторому кристаллизационному пути какой-то еще не построенной физико-химической диаграммы равновесия.* Эти положения, несомненно, применимы и к анализу пегматитовых процессов, связанных с дифференциацией аппаитовых магм, с той разницей, что дериваты таких магм, как правило, оказываются значительно более продвинутыми в своей эволюции по сравнению с их гранитоидными аналогами. Указанное различие между сравниваемыми образованиями вполне объяснимо, поскольку аппаитовые магмы рассматриваются петрологами [3] как остаточные продукты длительной эволюции природных силикатных расплавов, зарождающихся в подкорковых зонах Земли, благодаря чему в их дериватах изначально накапливается более широкий круг низкокларковых элементов, способных достигать концентрации насыщения и выделяться в виде собственных минералов на конечных этапах кристаллизационной дифференциации.

В соответствии с рассмотренными данными и с учетом предложенной нами расширенной трактовкой правила фаз как термодинамического принципа минимизации числа минералов в их равновесных ассоциациях [9, 11], может быть сформулировано следующее положение, относящееся к кристаллизационной эволюции фазового состава закрытых многокомпонентных систем: *в любой естественно развивающейся природной системе подобного типа процесс кристаллизации должен носить прерывистый характер и на каждой новой ступени равновесия сопровождаться увеличением числа твердых фаз за счет связывания в них очередного компонента минералообразующей среды, достигшего концентрации насыщения.* Развивая это положение, рассматриваемое автором как эмпирическое обобщение, можно вывести из него целый ряд важных следствий, например, следствие о неизбежном достижении в пределе концентрации насыщения любым из низкокларковых элементов с его фиксации в виде собственного минерала.

Выдвинутое положение согласуется с обобщенным в работе [1] обширным экспериментальным материалом, в соответствии с которым выращивание кристаллов минералов в многокомпонентных конденсированных средах сопровождается появлением около каждого растущего кристалла объема измененной среды — кристаллизационного дворика, где скапливаются все компоненты, не поглощаемые кристаллом при гомогенном захвате. Поскольку для совместно растущих кристаллов разных минералов наборы отталкиваемых примесей различны, а для одной и той же примеси различны коэффициенты распределения, то и составы граничного слоя среды возле них будут существенно различны, различны будут и наборы примесных фаз во включениях, зах-

ватываемых кристаллами при росте. Как подчеркивается в цитируемой работе, нередко в таких включениях собираются компоненты, которые в макроколичествах концентрируются в совершенно различных геохимических обстановках. Столкновение этих компонентов в кристаллизационных двориках основных пороодо- и рудообразующих минералов может приводить к возникновению таких экзотических минералов, как хлорсульфосоли свинца, которые, согласно [6], встречаются исключительно в виде включений в галените или других свинцовых минералов и вряд ли могут быть воспроизведены в природе в макрообъемах.

Для более четкого раскрытия сущности обсуждаемой проблемы мы хотели бы в заключение обратить внимание исследователей на глубинный смысл вынесенных в эпиграф слов М. В. Ломоносова, подходившего к изучению любых природных явлений с позиций всеобщей взаимосвязи. С этих позиций, учитывая совместное влияние таких факторов, как постулируемая геохимией всюдность химических элементов в литосфере Земли и других планет и способность растущих кристаллов осуществлять эффективную дифференциацию вещества среды, становится понятным, что именно подчинение последовательности выделения минералов в процессах кристаллизации правилу фаз приводит к тому, что в любом подобном процессе каждое последующее поколение кристаллов образуется при прогрессивном усложнении состава среды за счет убывания в ней концентраций петрогенных и увеличения концентраций подавляющего большинства остальных элементов таблицы Менделеева. Тем самым правило фаз выступает в роли как пускового механизма, так и главнейшей движущей силы эволюционной диверсификации минерального мира в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 07-05-00084.

Литература

1. Воробьев Ю. К. Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М.: Наука, 1990. 184 с.
2. Гольдшмидт В. М. Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз // Основные идеи геохимии. Л.: Госхимтехиздат, 1933. Вып. 1.
3. Когарко Л. Н. Проблемы генезиса агапитовых магм. М.: Наука, 1977. 295 с.
4. Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
5. Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952. Т. 7. С. 320—321.
6. Мозгова Н. Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 264 с.
7. Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. I. Гранитные пегматиты. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 712 с.
8. Хомяков А. П. Минералогия ультраагапитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
9. Хомяков А. П. Новейшие минералогические открытия и их физико-химические предпосылки // Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов: Международный симпозиум, посв. 100-летию акад. Д. С. Коржинского. М., 1999. С. 20—21.
10. Хомяков А. П. От концепции ограниченности к принципу неограниченности числа минеральных видов // Структура и разнообразие минерального мира. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 10—12.
11. Хомяков А. П. Правило фаз и фазовое разнообразие минерального мира // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. М.: ООО «Центр информ. технологий в природопользовании», 2009. С. 424—427.
12. Хомяков А. П. Хибино-Ловозерский комплекс — минералогическая «Мекка» России // Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Хибинь: Материалы Всерос. научно-практической конференции. Апатиты: К&М, 2010. С. 53—57.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ АЛМАЗА

В. С. Шкодзинский

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, Якутск

shkodzinskiy@diamond.ysn.ru

В первых научных гипотезах девятнадцатого столетия предполагалось, что алмаз, как и другие минералы кимберлитов, образовался при малоглубинной кристаллизации исходных магм этих пород. Однако такому предположению противоречит обычно отсутствие этого минерала в других по составу магматических породах, несмотря на иногда присутствие в них графита. Расчеты, выполненные в тридцатых годах прошлого столетия О. Лейпунским и другими, объяснили это противоречие. Оказалось, что для стабильного образования алмаза необходимо очень большое давление, поэтому он кристаллизовался в условиях мантии на глубине более 150 км и лишь наиболее глубокие кимберлитовые магмы его выносили.

При дальнейших исследованиях выяснилось, что алмаз нередко присутствует в ксенолитах мантийных пород, содержащихся в кимберлитах. Включения минералов в алмазе часто имеют изотопный возраст, намного более древний, чем вмещающие кимберлиты. На основе этих фактов была выдвинута гипотеза о ксеногенном происхождении алмаза. Она предполагает, что алмаз кристаллизовался не в кимберлитовых магмах, а в мантийных породах на ранней стадии эволюции Земли и случайно захватывался из них магмами при подъеме. Это гипотеза является наиболее распространенной до настоящего времени.

Однако в последние десятилетия получено большое количество данных, противоречащих этой гипо-

тезе. К числу их относятся: одинаковый с кимберлитами изотопный возраст некоторых включений в алмазах, свидетельствующий о формировании некоторых кристаллов этого минерала в кимберлитовых магмах; присутствие в алмазах включений карбонатных минералов и расплавов, типичных для кимберлитов, но не характерных для мантийных ксенолитов; различия внутреннего строения алмазов из кимберлитов и мантийных ксенолитов; сонахождение иногда в одном и том же кристалле включений перидотитового и эклогитового парагенезисов минералов, свидетельствующее о кристаллизации алмаза в эволюционировавшей по составу среде, то есть в расплаве [2].

По современным представлениям кристалломорфология алмаза определяется степенью пересыщения среды кристаллизации углеродом — с увеличением ее октаэдрический рост сменяется додекаэдрическим и затем кубическим. Степень пересыщения среды углеродом должна увеличиваться с ростом ее вязкости, поскольку происходящее при этом уменьшение скорости диффузии замедляет сток углерода в кристаллизующиеся алмазы. Рост количества кремнекислоты с 25 до 60 % увеличивает вязкость природных расплавов примерно на 6 порядков и, следовательно, должен приводить к смене октаэдрического роста алмазов на додекаэдрический и кубический. Поэтому, если алмазы кристаллизовались в родоначальных для кимберлитов расплавах, то с ростом содержания кремнекислоты в кимберлитах должно уменьшаться количество октаэдрических кристаллов среди алмазов и возрастать количество додекаэдрических и других разновидностей.

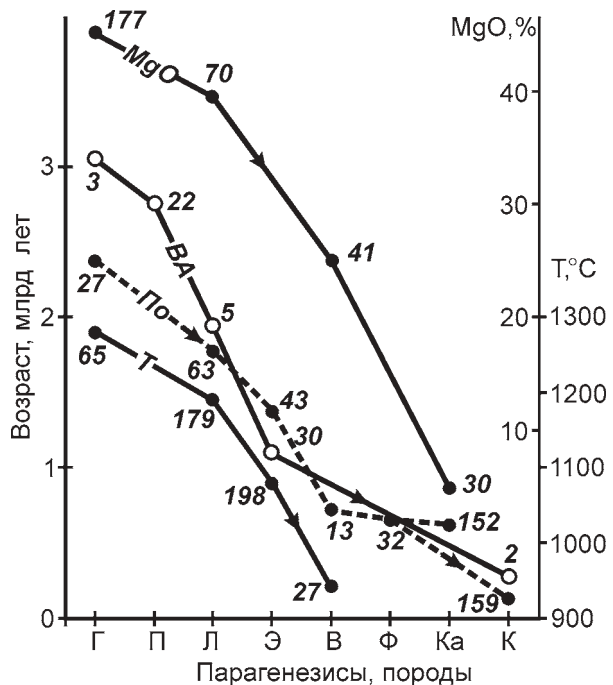
Анализ опубликованных данных показал, что с ростом в кимберлитах содержания кремнекислоты от 25 до 60 % количество октаэдрических кристаллов среди алмазов действительно уменьшается в среднем от 40 до 7 %, а количество додекаэдрических увеличивается от 23 до 82 %. Сумма разновидностей II—VIII по Ю. Л. Орлову в среднем возрастает с 4 % при 25 % SiO₂ до 23 % при 45 % SiO₂.

При магматическом генезисе алмаза для выяснения происхождения его главных разновидностей важно иметь правильные представления о генезисе кимберлитовых магм. Все особенности их и алмаза находят убедительное объяснение при учете современных представлений о горячем образовании планет земной группы и существовании на них глобальных океанов магмы. Выполненные расчеты [2] показали, что в конце процессов образования Земли на ней существовал расслоенный по составу океан магмы глубиной около 240 км. Вследствие значительного увеличения плотности с глубиной в расслоенном океане при остывании не возникали обширные конвективные потоки, поэтому он очень медленно кристаллизовался сверху вниз преимущественно в результате кондуктивных теплопотерь. 4—1.9 млрд лет назад из верхнего кислого слоя возникло большинство кристаллических пород континентальной коры. 1.5—0.6 млрд лет назад из нижнего перидотитового слоя океана сформировались различные породы мантии и остаточные кимберлитовые, карбонатитовые и лампроитовые расплавы. Это объясняет позднее (преимуще-

ственно около 1.5 млрд лет назад) появление кимберлитов в истории Земли и исключительно большое содержание в них накапливающихся в расплавах компонентов (воды, углекислоты, редких земель и некоторых других). Такой генезис пород континентальной мантии и кимберлитов подтверждается уменьшением их среднего возраста, температуры кристаллизации и магнезиальности в полном соответствии с последовательностью образования при магматическом фракционировании (см. рисунок).

Алмазы с включениями различных парагенезисов минералов образуют такой же возрастной ряд (линия ВА на рисунке), что и мантийные породы. Это свидетельствует о длительной кристаллизации их при образовании мантии и остаточных кимберлитовых расплавов в процессе глобального магматического фракционирования. Алмазы являются не ксеногенными, а ранними фазами кристаллизации и фракционирования и связаны с кимберлитовыми магмами парагенезисов. При рассматриваемом происхождении становятся понятными существование связи кристалломорфологии и других свойств алмазов с составом кимберлитов и в то же время чаще всего намного более древний изотопный возраст содержащихся в них минеральных включений по сравнению с вмещающими кимберлитами.

На первой стадии при остывании придонного слоя океана начинали кристаллизоваться наиболее ранние алмазы при еще высоком содержании магния и низкой концентрации кремнекислоты в магме. Небольшая скорость остывания глубинных частей магмати-



Средние изотопные возрасты различных пород из ксенолитов в кимберлитах (линия По), включений в алмазах (линия ВА), средняя температура образования при 5 ГПа (линия Т) и среднее содержание MgO (линия MgO) в породах. Состав пород и включений в алмазах: Г — гарцбургитовый; П — перидотитовый нерасчлененный; Л — лерцолитовый; Э — эклогитовый; В — верлитовый и вебстеритовый; Ф — флогопитсодержащие породы; Ка — карбонатиты; К — кимберлиты

ческого океана обусловила большую длительность (более двух миллиардов лет) процессов образования этих алмазов. В расплаве еще не накопились в результате кристаллизации высокотемпературных минералов значительные количества кремнекислоты, летучих компонентов и щелочей. Все это привело к формированию крупных малодефектных ювелирных преимущественно октаэдрических кристаллов и объясняет генезис изредка встречающихся в кимберлитах алмазов-гигантов. Небольшое содержание летучих компонентов в расплаве, в том числе азота, обусловило широкое распространение ценных безазотных разновидностей среди крупных алмазов и пониженное содержание азота в центральных частях многих октаэдрических кристаллов.

По мере остывания и кристаллизации содержание кремнекислоты и летучих компонентов в остаточных расплавах чаще всего увеличивалось. Это обусловило уменьшение роли октаэдров и возрастание содержания додекаэдров и затем кубов среди формировавшихся алмазов и объясняет смену октаэдрической огранки на додекаэдрическую и кубическую, характерную для зональных алмазов богатых кремнекислотой архангельских кимберлитов. Накопление в остаточных расплавах кремнекислоты и летучих компонентов обусловило намного большее содержание их в виде примесей в додекаэдрических и особенно в кубических алмазах по сравнению с октаэдрическими и обилие жидких и солевых включений, а также высокие содержания кремнекислоты (до 70 %) в некоторых расплавных включениях в кубических кристаллах [3].

На второй стадии в последних остаточных расплавах кристаллизовались окрашенные с большим количеством дефектов и азота кубические алмазы разновидностей II и III, а также мутные периферические части алмазов разновидностей IV–V. Прозрачные ядра этих алмазов возникли на более ранней стадии кристаллизации, на которой расплав был еще беден кремнекислотой и летучими компонентами.

В выделившихся на заключительной стадии кристаллизации остаточного расплава пузырьках сжатого газа образование алмаза происходило очень быстро вследствие высокого содержания различных химических соединений углерода в них и большой скорости протекания в газе реакций между этими соединениями. Это привело к образованию поликристаллических сростков и агрегатов разновидностей VI–X. Возникновение мелкозернистых агрегатов после образования части относительно крупных кристаллов алмаза подтверждается явлениями нарастания на последние борта [1].

Литература

1. *Смелова Г. Б.* Генезис агрегатов алмаза из кимберлитовых трубок Якутии. Якутск: изд. ЯНЦ СО РАН, 1994. 88 с.
2. *Шкодзинский В. С.* Генезис кимберлитов и алмаза. Якутск: ОАО Медиа-холдинг Якутия, 2009. 352 с.
3. *Zedgenizov D. A., Kagi H., Shatsky V. S., Sobolev N. V.* Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrotational spectroscopy // *Mineralogical Magazine*. 2004. V. 68(1). P. 61–73.

ПРИРОДА РАЗЛИЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В АЛМАЗАХ

В. С. Шкодзинский

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, Якутск

shkodzinskiy@diamond.ysn.ru

Выполненный анализ опубликованных 1152 определений в мировой литературе содержания и степени агрегированности азота в алмазах различной морфологии, с разным парагенезисом включений и из различных пород выявил ряд неизвестных ранее особенностей его распределения. Оказалось, что общее содержание азота в алмазах зависит от кристалломорфологии этого минерала. Оно сильно возрастает в последовательности октаэдры (217 ppm в среднем по 218 определениям) – додекаэдров (422 ppm по 336 определениям) – фразезиты (845 ppm, 77 определений) – преимущественно кубические алмазы с фибриллярной оболочкой (1051 ppm, 73 определения) (рис. 1). Это не согласуется с предположением Ю. Л. Орлова о наиболее высоком содержании азота в алмазах разновидности I.

Общее количество азота не одинаково в алмазах с разным парагенезисом включений и из различных по составу мантийных ксенолитов. Меньше всего

(226 ppm в среднем по 106 определениям) его в алмазах с перидотитовым парагенезисом. В алмазах с эклолитовым парагенезисом оно увеличивается до 885 ppm (195 определений). В алмазах из гарцбургитовых ксенолитов в кимберлитах содержится в среднем 387 ppm азота (22 определения), из лерцолитовых ксенолитов – 652 ppm (23 определения), из ксенолитов эклолитов – 1085 ppm (28 определений).

Такие различия общего содержания азота в алмазах хорошо объясняются при учете полученных данных о формировании этого минерала, континентальной мантийной литосферы и кимберлитовых и карбонатитовых остаточных расплавов в процессе фракционирования расслоенного по составу глобального океана магмы глубиной около 240 км, возникшего в результате импактного тепловыделения при аккреции Земли [1, 2]. Вследствие расслоенности он остывал и кристаллизовался сверху вниз очень длительно. Из верхнего кислого слоя океана сформировались ортог-

нейсы и древние гранитоиды континентальной кристаллической коры, из более мафических нижних слоев возникли породы континентальной литосферной мантии. Такое ее происхождение подтверждают положение точек состава различных пород на единых трендах магматического фракционирования и формирование ими единых возрастных и температурных рядов, полностью соответствующих последовательности их образования при фракционировании.

В случае формирования пород континентальной мантии путем магматического фракционирования большинство выносимых из нее алмазов кристаллизовалось в процессе образования кимберлитовых и лампроитовых остаточных расплавов при дифференциации придонного перидотитового слоя магматического океана. Состав включений в этом минерале отражает эволюцию состава изначально перидотитовых магм при фракционировании. Это объясняет снижение среднего изотопного возраста включений в алмазе от гарцбургитового парагенезиса (3.03 млрд лет, 3 определения), к перидотитовому нерасчлененному (2.777 млрд лет, 22 определения), к лерцолитовому (1.966 млрд лет, 5 определений), к эклогитовому (1.123 млрд лет, 30 определений) и к кимберлитовому (0.357 млрд лет, 2 определения).

Важнейшей особенностью процессов магматического фракционирования является резкое возрастание концентрации расплавофильных химических компонентов в остаточных расплавах. К расплавофильным относятся все летучие компоненты, поскольку содержание их в остаточных расплавах намного выше, чем в кристаллизовавшихся твердых фазах. Азот является типичным летучим компонентом в магмах, поэтому его содержание в остаточных расплавах и в кристаллизовавшихся в них алмазах увеличивалось в процессе фракционирования. Это полностью объясняет рассмотренное выше возрастание примерно в 3 раза общего количества этого компонента в алмазах при смене вмещающих их пород в последовательности образования в процессе магматического фракционирования – от гарцбургитовых

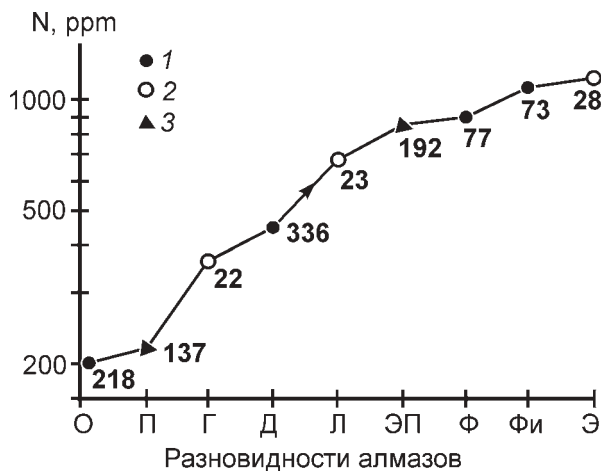


Рис. 1. Среднее общее содержание азота в разновидностях алмаза (1; О – октаэдрах; Д – додекаэдроидрах; Ф – фрамезите; Фи – фибриллярных кубоидах), в алмазах из мантийных ксенолитов (2; Г – гарцбургитовых; Л – лерцолитовых; Э – эклогитовых) и с различным парагенезисом включений (3; П – перидотитовым; ЭП – эклогитовым)

тов к лерцолитам и далее к эклогитам. Этим же объясняется примерно во столько же раз увеличение общего количества азота в алмазах, содержащих включения позднего эклогитового парагенезиса по сравнению с перидотитовым.

Возрастание вязкости остаточных расплавов вследствие увеличения содержания кремнекислоты в них при процессах фракционирования приводило к уменьшению скорости диффузии химических компонентов, к росту степени пересыщения расплавов углеродом и к смене морфологии образующихся кристаллов алмаза от октаэдрической к ромбодекаэдрической, затем к кубической часто с фибриллярной оболочкой. После вскипания самых последних расплавов в появившихся флюидных пузырьках кристаллизовались алмазные агрегаты. Такая последовательность изменения кристалломорфологии в процессе фракционирования перидотитового слоя магматического океана хорошо объясняет резкое возрастание общего содержания азота в алмазах (почти в пять раз) в последовательности октаэдры – додекаэдроиды – кубические алмазы с фибриллярной оболочкой – фрамезиты. Гистограммы общего содержания азота при концентрации его менее 400 ppm для октаэдров и додекаэдроидов почти совпадают. Но линия распределения азота в додекаэдроидах алмаза намного дальше протягивается в область высокого содержания азота. Это свидетельствует о кристаллизации додекаэдроидов как одновременно с октаэдрами, так и после прекращения образования последних.

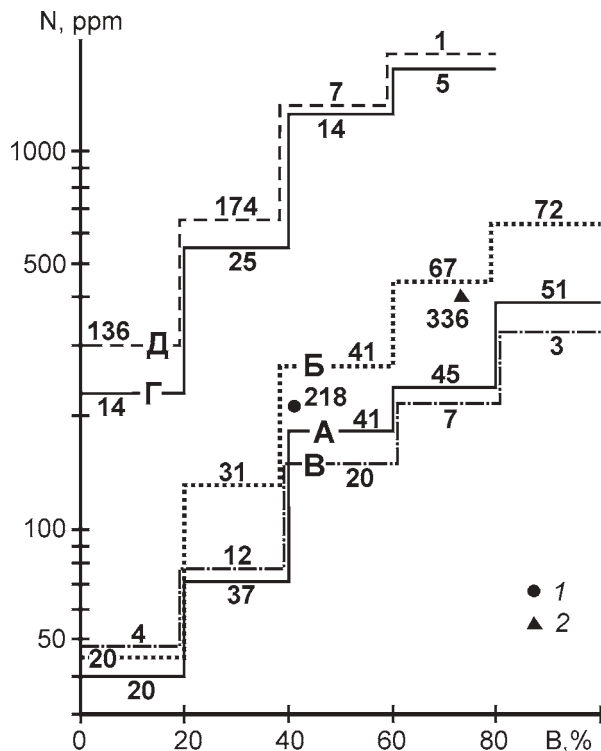


Рис. 2. Соотношение процентной доли агрегированного азота со средним общим его содержанием в алмазах для двадцати процентных интервалов из кимберлитов трубок Сеплет 1 (А) и Сеплет 2 (Б) в Австралии; из перидотитовых ксенолитов трубки Премьер (Д), из перидотитовых ксенолитов трубки Роберт Виктор и из кимберлитов трубки Ньюлендс в Африке. Точки – среднее для перидотитов (1) и эклогитов (2)

В свете этих результатов наиболее ценные безазотные алмазы должны были формироваться на самых ранних стадиях кристаллизации перидотитового слоя магматического океана, когда в остаточных расплавах еще не накопился азот и другие расплавофильные химические компоненты. В это время медленно формировались наиболее крупные октаэдрические алмазы [2]. Это согласуется с приуроченностью безазотных участков к центральным частям крупных преимущественно октаэдрических его кристаллов и с наиболее высокой температурой кристаллизации безазотных разновидностей этого минерала. Содержание азота часто существенно варьирует в различных зонах одного и того же кристалла алмаза. Это может быть связано с перемещением кристаллов в процессе роста в различные по составу участки остаточного расплава локальными конвективными потоками, возникшими при остывании.

Выполненные подсчеты зависимости процентной доли агрегированного азота в алмазах от его среднего общего содержания для наиболее детально изученных месторождений не подтвердили широко распространенные представления о вхождении азота в эту позицию только за счет поздней агрегации его под влия-

нием длительного пребывания алмазов в условиях высокотемпературной мантии. Оказалось, что среднее общее содержание азота и доля его агрегированной чаще увеличиваются почти прямо пропорционально (рис. 2), тогда как в случае более позднего образования последней ее доля не зависела бы от общего количества азота и линия его среднего содержания на рисунке была бы субгоризонтальной. Это свидетельствует об одновременном вхождении в алмаз одиночных атомов азота (позиция А) и большинства его пластинчатых скоплений (позиция В) в процессе кристаллизации данного минерала. Следовательно, большая или значительная часть этих скоплений формировалась в процессе кристаллизации алмаза. Из этого следует, что широко распространенное использование доли агрегированного азота для оценки времени пребывания алмаза в условиях мантии и ее температуры может приводить к ошибочным результатам.

Литература

1. Шкодзинский В. С. Проблемы глобальной петрологии. Якутск: Сахаполиграфиздат, 2003. 240 с.
2. Шкодзинский В. С. Генезис кимберлитов и алмаза. Якутск: ОАО Медиа-холдинг Якутия, 2009. 352 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ, СТИМУЛИРУЮЩАЯ ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ САМОРОДНОГО УГЛЕРОДА В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко

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

В последнее десятилетие одним из наиболее мощных современных экспериментальных инструментов исследования условий высокобарного высокотемпературного моделирования поведения вещества в мантийных условиях являются алмазные наковальни, которые позволяют не только воссоздавать высокие температуры и давления, но и производить анализ вещества и наблюдение процессов «in situ», что открывает принципиально новые перспективы.

Одним из объектов исследований с применением алмазных наковален является процесс кристаллизации алмаза. Среди последних наиболее уникальных экспериментов было получение алмаза из кальцита без использования дополнительных источников самородного углерода и катализаторов [1].

В результате непосредственного наблюдения процесса кристаллизации нами выявлено, что на формирование и фазовое состояние свободного углерода из карбонатного расплава (расплава кальцита) существенное влияние оказывает термическая эмиссия, обуславливающая возникновение сверхвысоких температур, достаточных для существования углеродного расплава.

Предлагается механизм возможного стартового формирования самородного углерода при относительно низких температурах внешнего воздействия за

счет естественных флюидных включений в магматическом кальците. В докладе обсуждаются причины возникновения термической эмиссии и возможность образования углеродного расплава в локальных точках при относительно низких температурах системы. Приводятся доказательства образования стеклоуглерода в продуктах синтеза из карбонатного расплава.

В результате проведенных исследований получены результаты, которые имеют важное значение для теоретических и прикладных аспектов, связанных с моделированием природного алмазообразования и технологий создания углеродных материалов, в том числе область исследований, связанных с изучением углеродных расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОНЗ РАН №5 (09-Т-5-1003). Авторы выражают благодарность Л. Баяржаргал, А. Фрейдрих, Б. Винклеру за помощь в проведении экспериментального синтеза, С. Н. Шаниной и В. А. Радаеву — за помощь при выполнении аналитических исследований.

Литература

1. Bayarjargal L., Shumilova T. G., Freidrich A., Winkler B. Diamond formation from CaCO₃ at high pressure and temperature // European Journal of Mineralogy, 2010. V. 22, № 1. P. 29–34.

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ЛОНСДЕЙЛИТ В РЕГИОНАЛЬНО-МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОДАХ

Т. Г. Шумилова¹, Е. Майер², С. И. Исаенко¹

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

²Центр электронной микроскопии Ахенского университета, Ахен, Германия; *gfe@rwth-aachen.de*

Лонсдейлит, он же гексагональный алмаз, известен с 1966 года. Но, несмотря на относительно давнюю историю его открытия, споры о стабильности и возможности независимого существования лонсдейлита продолжаются и в настоящее время. Он всегда образует сростки с кубическим алмазом, обособленные его выделения не были до сих пор обнаружены ни в природе, ни в условиях эксперимента. Совсем недавно теоретически было рассчитано, что твердость гексагонального алмаза выше твердости кубического на 58 %, в связи с этим интерес к лонсдейлиту вызвал новый всплеск исследований в материаловедении.

Следует отметить, что диагностика лонсдейлита вызывает целый ряд сложностей и требует комплексного подхода, так как за лонсдейлит могут быть приняты ошибочно другие фазы, в том числе наноалмазы и окисленный графит. Подобная ошибочная диагностика неоднократно встречается в ранее опубликованных работах. В связи с этим при диагностике лонсдейлита требуется специальный подход, позволяющий надежно интерпретировать данную фазу.

Ранее нами по фрагментарным данным высказывалось предположение о возможности нахождения лонсдейлита в связи с углеродной минерализацией Кумдыкольского месторождения алмазов (Северный Казахстан) [1, 2]. Однако, имевшихся на тот момент данных и разрешающей способности использованных методов было недостаточно, чтобы однозначно утверждать о наличии данной фазы.

В ходе проведенных нами детальных исследований с применением комплекса высокоразрешающих методов исследований, включающего просвечивающую электронную микроскопию, электронную дифракцию, высокоразрешающую электронную спектроскопию низкоэнергетических потерь, высокоразре-

шающую рамановскую спектроскопию углеродной минерализации Кумдыкольского месторождения алмазов нами был обнаружен монокристаллический лонсдейлит.

Монокристаллический лонсдейлит образует самостоятельные частицы размером до первых микрометров, когерентные структуры с алмазом и трехфазные сростки с кубическим алмазом и графитом. Установлен ряд типоморфных особенностей и физико-химических свойств монокристаллического лонсдейлита.

В результате выполненных работ выявлен новый тип лонсдейлита, не связанного с импактными процессами, а приуроченного к метасоматически переработанным регионально-метаморфизованным породам. Впервые обнаружены отдельные монокристаллические частицы гексагонального алмаза. Полученные результаты имеют больше значение не только для моделирования процессов природного алмазообразования, но и являются особо важными для развития диаграммы фазового состояния углерода, материаловедения и развития методов получения сверхтвердых материалов.

Работа выполнена в рамках гранта Немецкой службы межкадаемических обменов (проект DAAD № 325). Авторы выражают благодарность К. Герварц, М. Хайделманн, Д. Вагнеру, Д. Паку за помощь в проведении исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

1. Шумилова Т. Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 318 с.
2. Шумилова Т. Г. Минералогия скелетных алмазов из метаморфических пород. Сыктывкар: Геопринт, 1996. 44 с.

MONOCRYSTALLINE LONSDALEITE IN REGIONALLY METAMORPHIC METASOMATICALLY ALTERED ROCKS

Shumilova T. G.¹, Mayer E.², Isaenko S. I.¹

¹Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar; *shumilova@geo.komisc.ru*

²Central Facility for Electron Microscopy, RWTH Aachen University, Aachen, Germany; *gfe@rwth-aachen.de*

Lonsdaleite, aka hexagonal diamond, has been known since 1966. But despite its relatively old history of discovery, the disputes about stability and possibility of independent existence of lonsdaleite continue. It always forms tight intergrowths with cubic diamond; its isolated varieties have not been found either in nature, or in experimental conditions. Recently it was theoretically calculated that the hardness of hexagonal diamond is higher than the hardness of cubic one at 58%, in this connection the interest to lonsdaleite resulted in the new strong interest of researches in material science.

It should be noted that the diagnostics of lonsdaleite causes various complications and demands a complex approach, because other phases can be erroneously accepted for lonsdaleite for example such as nanodiamonds and graphite oxide. Such wrong diagnostics were repeatedly met in previously published works. Due to these problems the diagnostics of lonsdaleite requires a special approach allowing reliable interpretation of the phase.

Previously by fragmentary data we assumed the possibility of lonsdaleite presence related to the carbon mineralization of the Kumdykol diamond deposit (Northern Kazakhstan) [1, 2]. However the data available at those time and resolution of the used methods were insufficient to confirm the presence of the phase.

During our detailed studies of carbon mineralization of the Kumdykol diamond deposit we determined monocrySTALLINE lonsdaleite with the complex of high resolution research methods of the studies including transmission electron microscopy, electronic diffraction,

high resolution electron energy loss spectroscopy, high resolution Raman spectroscopy.

MonocrySTALLINE lonsdaleite forms independent particles with the size to the first micrometers, coherent structures with diamond and three-phase growths with cubic diamond and graphite. Some polymorphic features and physical-chemical properties of monocrySTALLINE lonsdaleite were determined.

The work resulted in the new type of lonsdaleite not related to impact processes, but confined to regionally metamorphic metasomatically altered rocks. For the first time independent monocrySTALLINE particles of hexagonal diamond were detected. The obtained results have a considerable importance not only for natural diamond formation modeling, but also are especially value for the development of the diagram of carbon phase state, material science and development of superhard materials methods production.

The work was supported by the grant of German Academic Exchange Service (DAAD project 325). The authors greatly thank C. Herwartz, M. Heidelmann, D. Wagner, D. Park for their help in conducting of studies by the transmission electron microscopy.

References

1. *Shumilova T. G.* Mineralogy of native carbon. Ekaterinburg: UB RAS, 2003. 318 p. (in Russian).
2. *Shumilova T. G.* Mineralogy of skeleton diamonds from metamorphic rocks. Syktyvkar: Geoprint, 1996. 44 p. (in Russian).

СОСТАВ АСФАЛЬТОПОДОБНЫХ КОР ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

Е. П. Щербакова¹, С. Н. Шанина², О. В. Валяева²

¹ Институт минералогии УрО РАН, Миасс; *sherbakova@mineralogy.ru*

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

На горелых отвалах Челябинского угольного бассейна широко распространены специфические формации, которые принято называть асфальтоподобными корами [3, 4]. Такие коры локализуются в хребтовых и привершинных частях старых, почти остывших, терриконов; площадь их составляет 5–10 м²; мощность не превышает первых десятков сантиметров. Поверхность кор имеет вид плоского бугра бурого или черного цвета, вещество коры на изломе напоминает асфальт и издает резкий характерный запах.

Асфальтоподобные коры обязаны своим возникновением сухой перегонке угля внутри горящих отвалов [3]. В ходе этого процесса, протекающего при высоких температурах (до 800–900 °С) и дефиците кислорода, из угля выделяются летучие смолисто-асфальтеновые фракции, которые затем конденсируются на мелких обломках пород как на своеобразных подложках. Таким образом, асфальтоподобные коры являются концентраторами различных органических соединений — как первичных продуктов разложения

угля, так и образующихся за их счет в результате последующих процессов. Следует подчеркнуть, что ни в одной из других новообразованных минерализаций горелых отвалов органика не встречается. Эта уникальность делает асфальтоподобные коры подходящим объектом не только для поиска новых минералов органической природы, но и для решения целого ряда задач, направленных на выявление особенностей эволюции органического вещества во времени и в пространстве [6, 7].

Асфальтоподобные коры наиболее сложны по своему фазовому составу. Неорганическая компонента составляет свыше 50 % от общего объема коры и представлена как минералами первичных или слабо измененных глинистых пород (кварц, гидрослюда, смектиты, хлориты, полевые шпаты), так и новообразованной серой (альфа-модификация). Минеральный состав органической компоненты почти не расшифрован; в некоторых корях определены ароматические минералы — кладноит (природный аналог фталимида $C_6H_4(CO)_2NH$) и гелит (природный аналог антрахинона $C_{14}H_8O_2$) [6]. Коры с ароматическими минералами отмечены, в частности, на терриконах шахт 43 бис и Центральной обогатительной фабрики, где они тесно ассоциируют с аммонийсодержащими сульфатами (масканьит $(NH_4)_2SO_4$, ефремовит $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$, др.) [6]. Однако значительно чаще коры не обнаруживают видимых признаков органической минерализации и ассоциируют не с сульфатами, а хлоридами аммония, прежде всего, — с нашатырем NH_4Cl .

Нами проведены исследования аминокислотного состава, состава нормальных и изопреноидных алканов из насыщенной фракции углеводородов в четырех образцах асфальтоподобных кор, отобранных из терриконов шахт 22 и 50. По данным [1], эти коры содержат около 50 % хлороформенного битумоида, до 25 % нерастворимого в хлороформе остатка и более 20 % элементарной серы. Доминирующими компонентами хлороформенных битумоидов являются асфальтены (60 %) и смолы (27 %), значительно более низкие концентрации характерны для насыщенных (7 %) и ароматических (6 %) углеводородов.

На хроматограммах распределения нормальных и изопреноидных алканов присутствуют только пики среднемолекулярных алканов состава C_{14} — C_{22} . Максимальные содержания характерны для C_{15} — C_{17} н-алканов, на которые приходится от 50 до 75 % от их общего количества. Содержания изопреноидных углеводородов низкие, их сумма не превышает 14 %. Такое повышенное содержание короткоцепочечных алканов обычно характерно для высокопреобразованного органического вещества углей [5] и связано с молекулярно-массовым перераспределением углеводородов в сторону накопления н-алканов малой молекулярной массы в ходе

термической деструкции их высокомолекулярных гомологов.

Состав аминокислот, извлеченных из асфальтоподобных кор в ходе кислотного гидролиза образцов, также оказался довольно схожим. Количество аминокислот изменяется от 100 до 300 мкг/г образца, что на порядок превышает их содержание в исходных веществах, слагающих отвалы и продуктах, образующихся при их горении. Среди индивидуальных аминокислот доминируют глутаминовая кислота, аланин и глицин. Во всех исследованных образцах преобладают алифатические (40–50 %), кислые (20–25 %) и ароматические (11–17 %) аминокислоты. Полученное распределение аминокислот, а именно повышенные содержание кислых и ароматических аминокислот при снижении количества алифатических, обычно характерно для высокотемпературных образований с высокой степенью трансформации органического вещества. В таких объектах основная часть аминокислот образована за счет реакций вторичного синтеза, причем как за счет разрушения одних аминокислот и образования новых, так и за счет их новообразования из газообразных продуктов, выделяющихся при горении органического вещества отвалов. Роль катализатора при этом может выполнять алюмосиликатная составляющая вещества подложки [2].

Полученные результаты указывают на значительное изменение исходного состава органического вещества, сформировавшего асфальтоподобные коры в высокотемпературных восстановительных условиях.

Литература

1. Мелневский В. Н., Сокол Э. В., Фомин А. Н. Преобразование угля в процессе высокотемпературного катагенеза // Геология и геофизика, 2006. Т. 47, № 9. С. 1005—1012.
2. Петров А. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
3. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
4. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П., Нишанбаев Т. П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. 139 с.
5. Шевкопляс В. Н., Бутузова Л. Ф., Стефанова М. и др. Идентификация и распределение реликтовых соединений (биомаркеров) в смолах пиролиза углей // Вопросы химии и химической технологии, 2009. № 5. С. 61—70.
6. Щербакова Е. П., Мороз Т. Н., Костровский В. Г. Кладноит и гелит из Челябинского угольного бассейна // Уральский геол. журнал, 2007. № 2 С. 96—107.
7. Щербакова Е. П., Шанина С. Н., Мороз Т. Н. и др. Аминокислоты в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. 53 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О ПАРАМЕТРАХ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ В СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛОВ ПРИ РАСШИФРОВКЕ ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Р. М. Юркова, Б. И. Воронин

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

bivmyrzb@mtu-net.ru

В сообщении рассматриваются минералы различных структурных групп. 1. Цепочечные силикаты семейства пироксенов, в частности диопсид. 2. Ленточные силикаты семейства амфиболов группы роговых обманок. 3. Слоистые силикаты группы серпентинитов, в частности антигорит. 4. Силикаты цепочечной структуры волластонитового ряда, в частности ксонотлит – водный кальциевый силикат с радикалом Si_6O_{17} [3].

Исследования проводились в пределах северо-западной активной континентальной окраины Тихого океана: Сахалин, Камчатка, Корякский хребет, хребет Ширшова в Беринговом море (драгировки). Изучались все комплексы офиолитов и пограничные вулканогенно-осадочные формации. В результате исследований установлены последовательность, условия и место формирования офиолитовой ассоциации в области перехода примитивная островная дуга-желоб над зоной Заварицкого-Беньюффа [5]. Детальное комплексное изучение офиолитовых ультрабазитов показало, что они были серпентинизированы в мантии на глубинах 40–50 км. В серпентинитовый диапир в результате адиабатического всплывания разогретого флюидонасыщенного пластичного глубинного вещества к поверхности, сопровождаемое декомпрессией и интенсивным плавлением при растяжении свода диапира были интродуцированы разноглубинные магматические комплексы: лерцолитовый, полосчатый, габброидный, параллельных даек, спилит-кератофиловый, составляющие офиолитовую ассоциацию.

Индикаторная роль особенностей состава и параметров ячейки в структуре диопсида показана для биметасоматических слоёв. Биметасоматические слои сформировались в различные стадии подъема офиолитового диапира [5]. Индикаторами глубинной (30 км) серпентинизации служат контактово-реакционные биметасоматические высокотемпературные ($T = 900^\circ\text{C}$) слои: оливин ($Fa = 16.5\%$), бронзит ($Fs = 23\%$), диопсид ($Fs = 9.0\%$, $Fn = 43\%$, $Wo = 48\%$). Сформированные на контакте мантийных серпентинитов с лерцолитами. Формирование полосчатой серии пород происходило при полициклическом внедрении по дайкоподобным каналам основной (габброноритовой) магмы в лерцолитовые, верлитовые, аподунит-гарцбургитовые серпентинитовые полосы в условиях растяжения свода поднимающегося мантийного диапира. Интервалы глубин от 20–30 до 10–12 км. В этих условиях были сформированы разнотемпературные биметасоматические слои: 1) апогабброноритовые ($T = 900^\circ\text{C}$), состоящие из бронзита, диопсида ($Fs = 9.0\%$, $Fn = 45\%$, $Wo = 46\%$), и паргаситовой роговой обманки; 2) аполерцолитовые ($T = 550\text{--}700^\circ\text{C}$), для которых характерны диопсид,

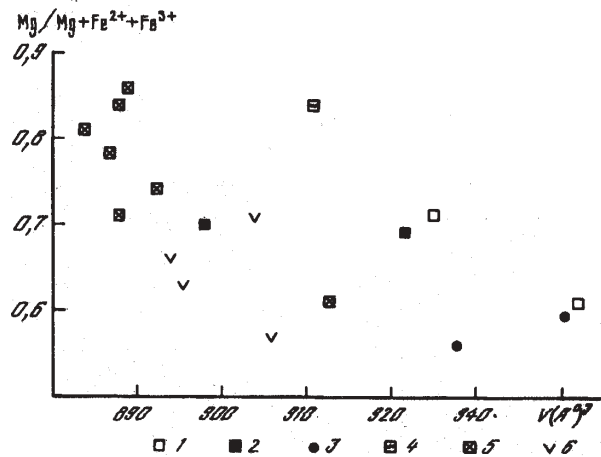
паргаситовая роговая обманка, гроссуляр, андрадит, герцинит (FeAl_2O_4). Формирование комплекса «дайка в дайке» происходило в условиях рассредоточенных и разноглубинных растяжений свода диапира. Рассеянные серии даек пересекали протрузии серпентинитов. Глубины до 5 км. Именно в этот период сформирована основная часть родингтов с диопсидом ($Fs = 3.0\%$, $Fn = 47\%$, $Wo = 50\%$). Отличительной чертой контактово-реакционных биметасоматических процессов с гипербазитами является привнос кальция с образованием минералов с высоким химическим потенциалом кальция [1]. Магний серпентинитов обуславливает повышение коэффициента активности кальция при биметасоматическом взаимодействии серпентинитов с алюмосиликатными породами. Диопсиды родингитов отличаются от магматических клинопироксенов отсутствием или низким содержанием Al и Fe и предельно высоким содержанием Ca. Клинопироксены базальтов и долеритов комплекса параллельных даек, в частности, представлены эндиопсидом и эндиопсид-авгитом. Содержание волластонитового минала в них варьирует в пределах 33–45%. Для диопсидов биметасоматитов характерны предельно (до 50%) высокие содержания волластонитовой молекулы. Если учесть большую величину ионного радиуса Ca по сравнению с Mg и Fe, то с вышеприведенной особенностью состава биметасоматических диопсидов связано более высокое (9.761 Å), значение параметра α , чем обычное для диопсидов, содержащих Al и Fe до 10% которое оценено значениями 9.745–9.748 [7]. Вместе с тем следует отметить, что низкое содержание катионов Fe сказалось на уменьшении параметров в (8.91 вместо 8.925 Å), что совпадает с данными Дж. Левиса [10].

Для оценки условий образования амфиболитов обращено внимание на *индикаторную* роль размеров элементарных ячеек в структуре роговых обманок (рисунок). В выборке образцов однотипных магнезиальных роговых обманок из зон термального и динамотермального метаморфизма наибольшие значения объёма элементарной ячейки наблюдались для термальных и низкотемпературных (≤ 5 кбар) динамотермальных роговых обманок. Выборка исследованных образцов дополнена данными о роговых обманках динамотермального ареала Динарид и Уфалейского полиметаморфического комплекса [2, 11]. На диаграммах вырисовывается обратная зависимость между долей ионов Mg в октаэдрических позициях структуры и размерами элементарной ячейки. Может быть поэтому в составе амфиболов динамотермального комплекса амфиболитов главная роль принадлежит магнезиальным роговым обманкам. Основные отличия

амфиболитов хребта Ширшова от амфиболитов офиолитового комплекса Корякского хребта и Восточного Сахалина заключаются в следующем: 1) относительно повышенном содержании катионов титана и щелочей в роговых обманках; 2) интенсивной сосюритизации плагиоклазов. Образование амфиболитов хребта Ширшова связано с внедрением дайково-силлового комплекса с субщелочными долеритами и диабазами, который был сформирован в пределах океанических поднятий, отделенных впоследствии от океана островной дугой.

Формирование офиолитового диапира связано с мантийной серпентинизацией дунит-гарцбургитовых ультрабазитов в восстановительных условиях в результате образования анионов (ОН) за счёт окиси углерода и водорода при участии никелиевого катализатора по схеме: $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 4\text{CO} + 12\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 4\text{CH}_4$. Образование антигорита в условиях мантийной серпентинизации на глубинах 40–50 км подтверждено экспериментальными, термодинамическими данными ($T = 450\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 13\text{--}16\text{ кбар}$), характеристиками изотопного состава водорода и кислорода и расчётами баланса вещества [4]. В мантийных оливините и антигорите установлены высокие содержания водорода, 800 и 230 ммоль/кг минералов соответственно. Длина свободного пробега сжатого газа водорода в антигоритах равна 2 \AA [6]. Такая величина свободного пробега, близкая к размерам самих молекул показывает, что водород находится в серпентинах, возможно, как и в оливинах, не в виде газа, а в виде отдельных молекул, которые внедрились в структуру минерала. В антигоритах, имеющих специфическую структуру, эти молекулы как бы запираются благодаря инверсии слоёв [8]. Вхождение водорода в структуру мантийного антигорита увеличило объём элементарной ячейки минерала, в частности a до 35.5 \AA , в то время, как в биметасоматических (безводородных) антигоритах этот параметр не превышает 35.0 \AA .

Что касается ксонотлита то Дж. Гард [9], изучая методом микрофракции электронов синтетические и природные разновидности ксонотлитов, установил существование четырех регулярных политипов этого минерала и двух полубеспорядочных, в структуре которых имеют место нерегулярные смещения кремнекислородных цепочек волластонитового типа на $\pm b/2$ в плоскости (100). При сопоставлении параметров ячеек разновидностей ксонотлита, синтезированных при сравнительно низких ($160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$) и высоких ($350\text{ }^\circ\text{C}$) температурах, выяснилось, что последние имеют период повторяемости вдоль оси c , как правило, вдвое (иногда вчетверо) превышающий параметр $c = 7\text{ \AA}$ низкотемпературных модификаций. Используя данные, приводимые Дж. Гардом, можно принимать относительно высокие ($350\text{ }^\circ\text{C}$) температуры образования ксонотлита на контакте серпентинитов с породами флишоидного комплекса. Образование апофлишоидных биметасоматических слоев, судя по особенностям кристаллической структуры ксонотлита [$\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{5.76}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Si}_{5.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{18}(\text{OH})_2$], а именно удвоение параметра c от 7 до 14 \AA происходило при тем-



Изменение объёма элементарной ячейки в структуре роговых обманок в зависимости от соотношения катионов Mg и Fe в октаэдрах

пературах $350\text{ }^\circ\text{C}$ без формирования милонитов и филлонитов [5]. Эти данные объяснимы только с позиций диапирового становления офиолитов. Слои диопсида ($Fs = 2.0\%$, $Fn = 49\%$, $Wo = 49\%$) – с ксонотлитом мощностью до $5\text{--}7\text{ см}$ наблюдались при непосредственном соприкосновении флишоидов с полосами серпентинитов.

Литература

1. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: АН СССР, 1955. С. 336–456.
2. Литвин А. Л., Белковский А. М., Остапенко С. С., Петрупина А. А. Структуры основных парагенетических типов роговых обманок из пород Уфалейского полиметаморфического комплекса // Амфиболы метаморфических комплексов Урала. Свердловск, 1981. С. 4–18.
3. Мамедов Х. С., Белов Р. В. Кристаллическая структура ксонотлита // Докл. АН СССР, 1955. Т. 104, № 4. С. 615–618.
4. Юркова Р. М. Мантийно-коровая серпентинизация ультрабазитов как источник углеводородных флюидов // Фундаментальный базис новых технологич. нефтяной и газовой промышленности М.: ГЕОС, 2002. С. 98–107.
5. Юркова Р. М., Воронин Б. И. Подъём и преобразование мантийных углеводородных флюидов в связи с формированием офиолитового диапира // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006. С. 56–67.
6. Юркова Р. М., Воронин Б. И. Включения водорода и метана в серпентинах офиолитовой ассоциации: Материалы XIII Международной конференции. М.: ИГЕМ, 2008. С. 237–240.
7. Clark S. P., Scharer J. F., Neufville J. Phase relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--CaAl}_2\text{SiO}_6\text{--SiO}_2$ at low and high pressure // Carnegie Inst. Wash. Yb., 1962. Vol. 61. P. 59–69.
8. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / Ed. C. W. Brindley, G. Brown. London: Miner. Soc., 1980. P. 14–17.

9. Gard J. A. A system nomenclature for the fibrous calcium silicates and a study of xonotlite polytypes // *Nature*, 1966. Vol. 211, № 5053. P. 1078–1079.

10. Lewis J. P. Unit-cell dimension of some aluminous natural clinopyroxene. // *Amer. Mineral.* 1967. V. 52. № 1. P. 41–54.

11. Pamic J., Scavnical S., Medjimores S. Mineral assemblages of amphibolites associated with alpine-type ultramafic in the Dinaride zone (Yugoslavia) // *J. Petrol.* 1973. Vol. 14. № 1. P. 133–157.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАГЕНЕЗА КЕРОГЕНА В АВТОКЛАВАХ, ИЗОТОПНЫЕ ДАННЫЕ

Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, И. В. Смолева

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

boushnev@geo.komisc.ru

Для экспериментального моделирования катагенеза на примере углеродистых толщ были отобраны породы, содержащие кероген различного типа. I тип керогена представлен ордовикским кукерситом Прибалтики, II тип керогена содержится в углеродистой породе доманикового возраста, средневожского горячего сланца из обнажения Синегорье и оксфордском горячем сланце Русской плиты, II-S тип керогена характерен для образца средневожского горячего сланца с реки Важью, пермский бурый уголь предруральского прогиба содержит кероген III типа. Переходные формы керогена характерны для диктионемового сланца Прибалтики (см. таблицу). Зрелость органического вещества, отобранных для эксперимента образцов, невелика, что следует как из данных элементного анализа керогена, так и из данных по распределению полициклических биомаркеров в битумоиде.

Экспериментальное моделирование катагенеза заключалось в обработке кусочков породы в автоклаве в присутствии воды при 300 °С в течение 24 часа. Для обработки брались предварительно проэкстрагированные хлороформом кусочки породы. После извлечения

из автоклава порода растиралась, из неё извлекался ХБА, после чего методом кислотной деминерализации выделялся концентрат керогена. Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) керогена производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Для изучения ИСУ индивидуальных *n*-алканов применялся тот же масс-спектрометр, сопряженный посредством системы GC Isolink (Thermo) с хроматографом Trace GC Ultra (Thermo).

Проведено изучение изотопного состава керогена исходной породы, новообразованного термобитума и остаточного керогена (см. таблицу). Наиболее изотопно лёгкий углерод содержится в керогене кукерсита, диктионемового сланца и доманика. Для этих пород характерны значения $\delta^{13}\text{C}$, лежащие в интервале $-28.6\div-31.8\text{‰}$. Более тяжёлый углерод содержится в керогене мезозойских углеродистых пород оксфорда и средней волги поздней юры, а также в керогене пермского бурого угля Неченского месторождения. Для этих пород значение $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют интервалу $-23.3\div-24.8\text{‰}$. Важно отметить, что

Характеристика исследованных образцов и изотопный состав углерода органического вещества

Образец	Литология	Возраст	Тип керогена	$C_{\text{орг}}$	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ исходного керогена	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ керогена после 300°C	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ термобитума
диктионемовый сланец ОМ 8-103	углеродистый сланец	O ₁₋₂	II/III	12.8	-28.6	-28.0	-28.1
эстонский кукерсит Д-1/30	горючий сланец	O ₂	I	32.2	-31.8	-31.6	-31.6
463/13	углеродистый сланец	D _{3dm}	II	24.6	-29.7	-29.8	-29.6
М-1/2	бурый уголь	P ₃	III	60.6	-23.3	-23.5	н.д.
С-6/9	углеродистый сланец	J _{3ox}	II	15.3	-25.0	-24.8	-25.9
В-1/5/3	горючий сланец	J _{3v2}	II	18.3	-24.1	-24.0	-24.3
	горючий сланец	J _{3v2}	II-S	51.4	-23.8	-23.2	-23.2

исследования изотопного состава углерода керогена пород обработанных в автоклаве при 300 °С, не показало значимого изменения. Отличия величины $\delta^{13}\text{C}$ для керогена исходной породы, керогена из термообработанной породы и битума, образованного при термической деструкции керогена не превышают естественного разброса.

Таким образом, можно свидетельствовать, что обработка углеродистых пород в автоклаве, приводящая к образованию существенной массы термобитума, то

есть разложением керогена исходной породы, не сопровождается фракционированием изотопов углерода между термобитумом и остаточным керогеном. Значит, разрушение керогена в условиях опыта происходит по механизму отделения от его матрицы сравнительно крупных блоков и не приводит к остаточному накоплению в керогене ни лёгкого ни тяжелого стабильного изотопа углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-00699-а.

ИНЕРЦИОННАЯ ПРИРОДА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В АТОМЕ ГЕЛИЯ

В. Д. Игнатъев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

min@geo.komisc.ru

Атом гелия является простейшей многоэлектронной частицей вещества. Знание законов взаимодействия (движения) электронов в нем является залогом понимания электронно-ядерных взаимодействий в более сложных системах, таких как молекулы, кластеры, нанокристаллы. В недавнем исследовании [1] автором получен вывод о том, что общепринятая теория атома гелия неверна. Она с любой наперед заданной точностью определяет волновую функцию и энергию стационарного состояния, но состояния не собственно атома гелия, а некоторой системы промежуточной между атомом и положительным ионом гелия. Но еще хуже то, что в данной теории потерян большой фрагмент информация о реальных физических взаимодействиях в атоме гелия и, конечно, о способах их описания. В частности, упускается из виду свойство инерционности электронов, которое естественно ожидать у частиц, обладающих массой. В докладе будет обоснована необходимость и дана постановка проблемы истинного временного рассмотрения проблемы двухэлектронных атомов. Здесь мы ограничимся в основном кратким критическим изложением существующей теории.

Традиционно энергией корреляции называют разность между значениями полной энергии электронов в атоме, полученными с помощью точной и хартри-фоковской волновых функций: $\Delta E = E^{exact} - E^{HF}$ [2]. Эти функции получаются в результате решения нерелятивистского стационарного уравнения Шредингера следующего вида:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1)$$

В уравнении (1) \mathbf{r}_i есть координаты электронов, ∇_i — лапласианы электронов, r_1 и r_2 — расстояния от электронов до бесконечно тяжелого ядра с зарядом Z , r_{12} — расстояние между электронами. Здесь и далее используются атомные единицы измерения $m_e = e = \hbar = 1$. Уравнение (1) не может быть решено аналитически точно [3], например, подобно задаче на собственные значения

и функции для атома водорода. Поэтому решение (коррелированная волновая функция) ищется в виде ряда по базисным функциям, коэффициенты которого определяются из условия минимума полной энергии. Точное решение достигается, если базисный набор является полным. Коррелированные функции призваны уменьшить отталкивание между электронами:

$$E_{rep} = \langle \Psi | r_{12}^{-1} | \Psi \rangle = \frac{5}{8} k, \quad (2)$$

несомненно переоцениваемое при использовании простейшей некоррелированной ортонормированной функции Келнера (в сферических координатах):

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) = (k^3 / \pi) e^{-k(r_1 + r_2)}, \quad (3)$$

где параметр k равен эффективному заряду ядра $Z_{\text{эф}}$. Данная миссия выполняется, если коррелированная функция позволяет электронам находиться дальше друг от друга по сравнению с ситуацией описываемой функцией (3).

По мнению автора [1], эта миссия является существенно ложной. В свою очередь, причиной является физическая несостоятельность уравнения (1). Во-первых, это уравнение противоречит экспериментальным фактам. Дело в том, что ионизация атома всегда является последовательной, даже в случае так называемой непоследовательной двухфотонной лазерной ионизации. Электроны никогда не покидают атом одновременно. И само понятие одновременность определить экспериментально невозможно. Поэтому полная энергия атома гелия есть характеристика не атома гелия, а двух различных состояний — атома гелия и иона гелия He^+ . Во-вторых, гамильтониан в (1) без сомнения правилен как оператор действующий на функцию (3) или на любую коррелированную функцию. Он описывает электроны, притягиваемые к ядру независимо друг от друга. Однако после интегрирования имеется удвоенное притяжение вместо двух независимых притяжений:

$$k^2 - 2Zk + \frac{5}{8}k = E. \quad (4)$$

Уравнение (4) было бы верным, если бы было истинным тождеством. В таком случае оно представляло бы просто сумму средних энергий: кинетической E_{kin} , притяжения E_{attr} и отталкивания E_{rep} . Оно не верно, потому что из него находится значение варьируемого параметра k . Величина $k = Z_{\text{eff}} = (Z - 5/16)$ (или какое-либо среднее значение в случае коррелированной функции) параметра в минимуме энергии характеризует некую искусственную частицу, которая притягивается к ядру с удвоенной силой и отталкивается от соседнего электрона с обычной силой. Это абсурд. Следовательно, общепринятая теория неверна с экспериментальной и теоретической точек зрения. В свою очередь, отсюда следует, что наиболее вероятным источником энергии корреляции, то есть ошибки в определении энергии, является не волновая функция (3), а само уравнение (1).

В работе [1] аргументировано, что необходимо, но недостаточно решать уравнение Шредингера для одного из электронов:

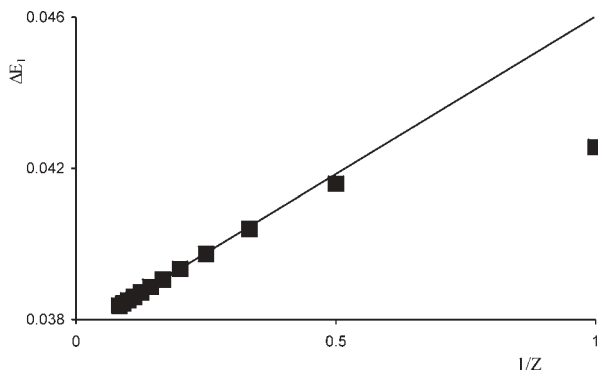
$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{1}{r_{12}}\right)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_1\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5)$$

где E_1 есть орбитальная энергия. Это уравнение должно быть дополнено временным рассмотрением двухэлектронной проблемы с целью учесть явление инерции радиального движения электронов. В пользу его необходимости можно привести ряд аргументов. Для этого определим энергии корреляции ΔE и ΔE_1 как разности между точными и следующими теоретическими значениями: $E^{\text{theor}} = -(Z - 5/16)^2$, $E_1^{\text{theor}} = -(Z - 5/8)^2/2$, которые получаются при использовании функции (3). Затем сравним их зависимость от заряда ядра в изоэлектронном ряду от H^- до Mg^{10+} .

На рисунке построена зависимость ошибки ΔE_1 от обратного заряда ядра ($1/Z$, $Z = 1-12$). Для ионов от Mg^{10+} до B^{3+} она с высокой точностью аппроксимируется прямой:

$$\Delta E_1^{\text{lim}} = 0.00835/Z + 0.03767 \quad (6)$$

Линейная зависимость (6) является, по-видимому, истинной, потому что относительная сила возму-



Зависимость энергии корреляции ΔE_1 от обратного заряда ядра в изоэлектронной серии атома гелия. Линейный тренд соответствует ΔE_1^{lim} учитывающей ошибку в определении энергии отталкивания, заполненные квадраты – ΔE_1

щения-отталкивания обратна заряду ядра. Данная зависимость имеет корректное экстраполяционное поведение при $Z \rightarrow \infty$, то есть в пределе водородоподобного атома, где отталкивание отсутствует. В противоположность ей зависимость ошибки полной энергии:

$$-\Delta E^{\text{lim}} = -0.00833/Z + 0.05998 \quad (7)$$

не имеет указанных физических оснований.

Из сравнения (6) и (7) следует, что в отличие от ΔE ошибка орбитальной энергии ΔE_1 положительна. Это значит, что, несмотря на переоценку энергии отталкивания в формуле (2) минимум орбитальной энергии электронов слишком глубок. Следовательно, причиной ошибки является не отношение $E_{\text{rep}}/E_{\text{attr}}$ и соответствующее среднее расстояние между электронами, а совсем другой физический феномен. Его природа выясняется путем следующих рассуждений. Чтобы сдвинуть минимум орбитальной энергии вверх, необходимо уменьшить Z_{eff} , следовательно, увеличить объем атома. Это сопровождается уменьшением средней кинетической энергии и сдвигом вверх потенциальной энергии. Так как E_{kin} зависит от Z_{eff} сильнее, чем E_{attr} (4), то именно кинетическая энергия должна рассматриваться в качестве главной причины ошибки орбитальной энергии, хотя, разумеется, вириальное отношение выполняется. Так как уравнение (5) (с функцией (3)) является радиальным, то единственной причиной уменьшения кинетической энергии электронов может быть инерция радиальной компоненты их движения, а именно процесс ускорения электронов от некоей точки поворота на периферии к центру [1]. В этой связи следует заметить, что постоянная в формуле (6) имеет смысл инерциальной части энергии водородоподобного атома. Электрон в нем также подчиняется закону инерции. Увеличение ΔE_1 в двухэлектронных атомах обусловлено тем, что отталкивание расширяет атом (при одном и том же заряде ядра) и тем самым уменьшает среднюю кинетическую энергию, замедляя радиальное движение электронов. Ни уравнение (1), ни уравнение (5) не учитывают явление инерции, потому что они по определению имеют дело только с вероятностью электронов быть в каких-либо точках пространства. Инерция есть свойство классических частиц и требует рассмотрения квантового движения электронов (волновых пакетов) с классическим разрешением во времени.

Литература

1. Ignatiev V. D. How to solve the problem of dynamical correlation of electrons in the ground-state helium atom? // Intl. J. Quant. Chem., 2010. (in press) DOI 10.1002/qua.22821.
2. Taylor G. R., Parr R. G. Superposition of configurations: the helium atom // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1952. V. 38, P. 154–160.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория) 4-е изд., испр. М.: Наука, 1989. 768 с.

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ И ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ

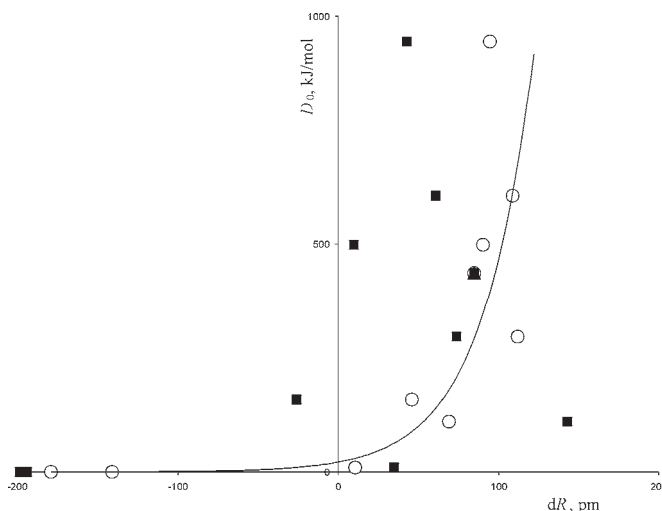
В. Д. Игнатьев

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

Атомный радиус следует определить как среднее (ожидаемое) значение радиального расстояния электрона (-ов) на внешней занятой орбитали. Оно вычисляется стандартным путем интегрирования произведения радиального расстояния и квадрата ортонормированной радиальной волновой функции орбитали:

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} \psi^2 r^3 dr.$$

В работе автора [1] показано, что волновая функция должна быть водородоподобной с показателем экспоненты содержащим значение орбитальной энергии (потенциала ионизации), а не полной энергии. Такая функция находится путем решения уравнения Шредингера для одного электрона на данной орбитали. С помощью подобных функций легко обнаруживается, например, наличие зависимости энергии диссоциации двухатомных гомоядерных молекул от глубины перекрывания атомов dR ($dR = 2\langle r \rangle - R$, R — это межатомное расстояние), в противоположность функциям полученным традиционным путем решения уравнения Шредингера для полных гамильтониана и энергии атома (см. рисунок). Это сравнение является убедительным свидетельством правильности именно орбитального подхода к вычислению волновой функции и радиуса атома. Однако проблемой является точность вычисления функции, потому что в данном случае невозможно применить процедуру минимизации энергии. Эта проблема требует решения потому что только в таком случае возможно строгое исследование взаимоотношения между величинами атомных (ионных) радиусов и длин межатомных связей в различных веществах.



Зависимость энергии диссоциации двухатомных молекул элементов первого и второго периодов от глубины перекрывания атомов [1]. Пустыми кружками обозначены данные автора. Заполненные квадраты соответствуют результатам вычислений волновых функций, полученным согласно общепринятой теории [2]. Заполненным треугольником обозначена позиция молекулы водорода

Литература

1. *Ignatiev V. D.* How to solve the problem of dynamical correlation of electrons in the ground-state helium atom? // *Intl. J. Quant. Chem.*, 2010. (in press) DOI 10.1002/qua.22821.
2. *Bunge F., Barrientos J. A., Bunge A. V.* Roothaan–Hartree–Fock wave functions // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1993. V. 53. P. 113–162.

НЕЖИВОЕ В ЖИВОМ: СИМБИОЗ КОСНОЙ И ЖИВОЙ МАТЕРИИ

А. К. Полиенко, О. А. Севостьянова

Институт природных ресурсов ТПУ, Томск

polienkoa@yandex.ru

Многообразие земного бытия делится на мир косного (неорганического) вещества и мир живого вещества. Эти миры принципиально отличаются по многим своим особенностям. У каждого из них своя история развития, своя жизнь со своей спецификой. Но эти миры, в пределах планеты Земля, взаимодействуют друг с другом. Одной из форм взаимодействия косного и живого вещества является образование минералов, связанное с процессами жизнедеятельности организмов.

В. И. Вернадский [1] со свойственной ему широтой и глубиной охвата явлений подчеркнул глобальное значение живого вещества в образовании различных минералов. Так, в своих сочинениях он писал: «Все минералы верхних частей земной коры — свободные алюмокремниевые кислоты (глины), карбонаты (известняки и доломиты), гидраты окиси железа и алюминия (бурые железняки и бокситы) и многие сотни других непрерывно создаются в ней только под влиянием жизни». Развитие этих идей получило дальнейшее развитие в работах по изучению скелетов ископаемых организмов, которые, накапливаясь, образовывали горные породы органогенного происхождения [2]. А как не вспомнить роль бактерий в формировании различных минеральных скоплений, а также почв!

С течением времени расширялись знания относительно минералов органического происхождения, увеличивалось и их число. Все это послужило стимулом для введения в научный обиход термина «биоминералогия» или «биологическая минералогия», что осуществили независимо друг от друга двое исследователей [3, 4].

В настоящее время биоминералогия оформилась как междисциплинарная наука. Ей посвящены книги [4, 5], а также статьи в журналах. Проведено несколько заседаний секции Всесоюзного минералогического общества, посвящённых биоминералогии (в Ленинграде), прошли конференции по биоминералогии на Украине. Возросший интерес у минералогической общественности к биоминералогии реализовывался на нескольких конференциях в г. Сыктывкаре.

В течение двух последних десятилетий в Томском политехническом университете проводятся исследования по изучению уролитов (мочевых камней). Эта работа выполняется в сотрудничестве с ведущими урологами Сибирского Государственного медицинского университета (г. Томск), а также с руководителями урологических отделений больниц и клиник г. Томска. Опубликовано более 80 статей и тезисов докладов в отечественной и зарубежной литературе. Впервые в России опубликована монография «Онтогенез уролитов» [6], в которой отражены теоретические положения об особенностях процесса минералобразования в мочевой системе человека. В 2004 году

издана монография — «Биоминерализация в организме человека» [7].

В предлагаемой вниманию читателей статье речь идёт о необычном симбиозе косного и живого вещества, издавна наблюдаемом, в частности, в мочевыделительной системе человека. Как установлено, неживое вещество (уролит) возникает в живом, развивается и изменяется в результате процессов, происходящих в живом организме. Уролиты заслуживают пристального внимания исследователей различного научного профиля — биологов, медиков, минералогов, кристаллографов, экологов и других, кто интересуется окружающим миром и процессами, протекающими в нём.

Минералы, сформировавшиеся в живых организмах, составляют три генетических типа: биоминералы, физиологично необходимые организму; патогенные минералы; биоминералы, которые выделяются в пространство как продукты жизнедеятельности организмов.

Большинство авторов разделяют биогенные минералы на физиогенные и патогенные образования. Академик Н. П. Юшкин, анализируя информацию о биоминералах, предлагает выделять шесть их генетических типов: биоминералы — организмы; биоминералы, формирующиеся в живых организмах; биоминералы, сформированные вне организмов; биоминералы, вросшие в организм; биоминералы, которые образовались в результате кристаллизации и химических преобразований органической составляющей; биоминералы, которые сформировались в результате кристаллизации биоминералоидов [8].

Одним из величайших достижений естествознания XX в. считается учение В. И. Вернадского о биосфере, области жизни, объединяющей в едином взаимодействии живые организмы (живое вещество) и косное вещество. В данной работе рассматриваются введённые В. И. Вернадским понятия живого и косного вещества.

В биологии когда-то возникло понятие симбиоза. Так называют сосуществование разных видов организмов, жизнедеятельность которых помогает взаимному выживанию. В. И. Вернадский распространил понятие симбиоза и на косную субстанцию.

Как и всякое вещество биосферы, человек несет в себе как минимум два начала — косное и живое. Косная материя пассивна. Она сама по себе не ищет энергии для самовоспроизводства, не перестраивается для поддержания качества и потому часть косных тел обладает огромной прочностью в сравнении с живыми телами. Живая материя, напротив, активна. В борьбе за существование она осуществляет действия, направленные на поиск вещества и энергии, необходимые для воспроизводства собственной структуры. Живая материя относительно эластична (в сравнении с большинством косных тел), однако в случае, если воздей-

ствии на живое тело превышает некоторый порог, живое тело необратимо разрушается. Это делает необходимым “симбиоз” живого и костного начал для выживания первого.

Результаты исследований трех последних десятилетий [8] привели науку к новому взгляду на минерал как на кристаллический организм. Сущность нового взгляда определяется следующим образом: “Минералы, т.е. кристаллы и зерна, в форме которых реально существуют природные химические соединения и физико-химические фазы, выступают в нашей науке как целостный организм, индивид, со своей анатомией, всегда по-своему живущий... Познание минерала как организма и его естественной истории, обуславливающей все качества, условия и места нахождения минералов, есть назначение, прерогатива минералогической науки” [4].

Такой “организменный” подход к минералам и агрегатам раскрывает такие стороны строения, формы и поведения минералов и такие их функции, которые раньше ускользали от внимания минералогов. В числе их можно назвать строго закономерную картину анатомии минеральных индивидов, динамическое поведение минералов в меняющихся условиях, существование сложных взаимосвязей между минералами и минералообразующей средой, подчиненность всеобщим законам развития и направлений эволюции, способность накапливать и хранить генетическую информацию в виде компонента структуры и др. То есть, минерал в современном понимании представляется как сложная целостная функциональная система, развивающаяся по минералогическим законам.

Изучая уrolиты, мы, прежде всего, отмечаем тесную связь между их минеральной и органической составляющими. Определённые результаты последних исследований отражены в ряде работ [9—11]. Эта связь проявляется в первостепенной роли органического вещества в зарождении и дальнейшем росте уrolита, придавая ему часто ритмически-зональное строение (рис. 1—4). Более того, мы можем говорить о минеральном уровне органической материи и тем самым прокладывать мостик между живой и неживой материей, выявляя целый ряд их общих особенностей.

Литература.

1. Вернадский В. И. О коренном материально-энергетическом отличии живых и косных тел биосферы. // Владимир Вернадский: Жизнеописание. Избранные труды. Воспоминания современников. Суждения потомков // Сост. Г. П. Аксенов. М.: Современник, 1993. 326 с.
2. Самойлов Я. В. Минералогические очерки: М.: Наука, 1933. 144 с.
3. Мак-Коннелл Д. Биоминералогия фосфатов и физиологическая минерализация. // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 462—481.
4. Григорьев Д. П. Минерал как организм // Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар, 1976. С. 6—7.
5. Кораго А. А. Введение в биоминералогия. СПб.: Недра, 1992. 280 с.



Рис. 1. Сферолитовая поверхность уrolита. Электронный снимок.



Рис. 2. Друзовидная поверхность уrolита. Уэвеллит, электронный снимок

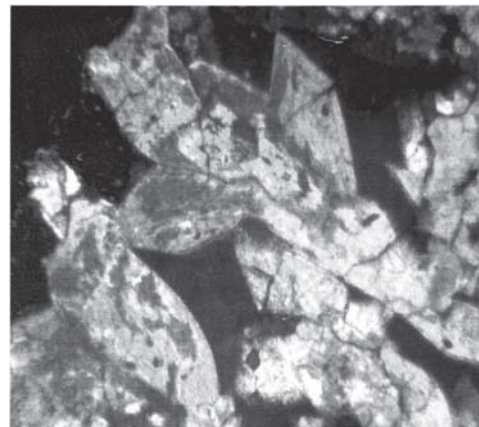


Рис. 3. Дендритоподобная структура уrolита. Шлиф. Николи +

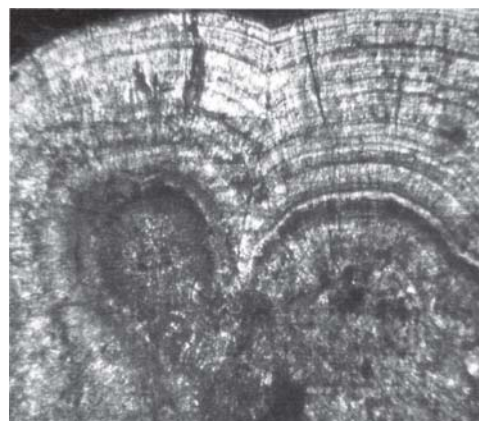


Рис. 4. Ритмически-зональная структура уrolита. Шлиф. Николи +

6. *Сребродольский Б. И.* Биологическая минералогия. Киев: Наукова думка, 1983. 102 с.

7. *Полиенко А. К., Шубин Г. В., Ермолаев В. А.* Онтогенез уролитов. Томск: Изд-во РИО «Пресс-Интеграл» ЦПК ЖК, 1997. 128 с.

8. *Юшкин Н. П.* История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей. // Научные доклады АН СССР. Коми фил. Сыктывкар, 1984. Вып. 102. 52 с.

9. *Волков В. Т., Волкова Н. Н., Смирнов Г. В., Полиенко А. К. и др.* Биоминерализация в организме человека и животных. Томск: «Тандем-Арт», 2004. 498 с.

10. *Голованова О. А., Борбат В. Ф.* Почечные камни. М.: Медицинская книга, 2005. 171 с.

11. *Полиенко А. К., Бакиров А. Г.* Основы кристаллографии и минералогии для урологов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 108 с.

**ТОПОМИНЕРАЛОГИЯ И РЕГИОНАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ,
МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

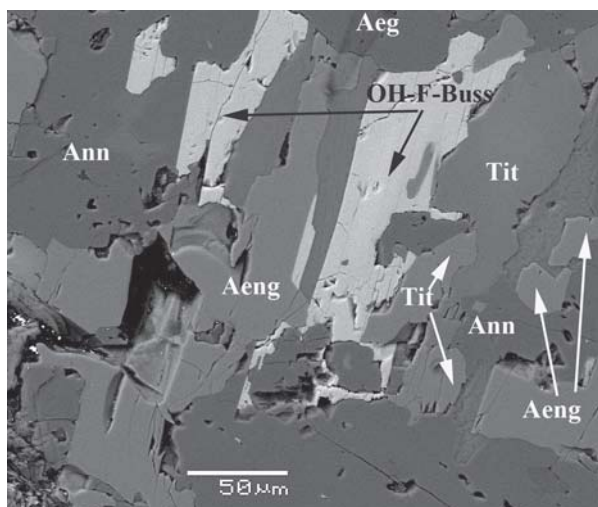
«ГИДРОКСИЛ-ФТОР-БУССЕНИТ» ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД ИЗ УРТИТОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ, РОССИЯ)

Ю. В. Азарова, Д. И. Кринов

ОАО «ВНИИХТ», Москва
 azarova_yu@mail.ru; krinov67@mail.ru

Авторами данной статьи в массивных уртитах, отобранных из керна скважины, пройденной у подножья г. Поачвумчорр, установлено несколько минералов, крайне редко встречающихся в природных геологических объектах. Среди них минерал весьма близкий по составу к буссениту $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{FeTi}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)(\text{OH})_3\text{F}$, который является эндемиком месторождения Кукисвумчорр, Хибинского массива и был описан лишь один раз [1]. Установленная фаза, из-за неполных данных в более ранних публикациях была описана нами как буссенит [2, 3]. Однако предпринятое дополнительное изучение показало отсутствие углерода — CO_3 группировок — в их составе и гораздо более высокое содержание фтора — 5–6 %, а не 2–3 %, как в собственно буссените [1]. Ее состав отвечает упрощенной формуле $\text{Na}_2(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{FeTi}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_4\text{F}_2$. Формально эта фаза может являться потенциально новым минеральным видом — «гидроксил-фтор-буссенитом».

Нахождение и формы выделений «гидроксил-фтор-буссенита». «Гидроксил-фтор-буссенит» был установлен в виде пластинчатых кристаллов от 60–70 мкм до 100–200 мкм с совершенной спайностью, среди скоплений аннита, в ассоциации с титанитом, энигматитом и эгирином, а также на контактах зерен титанита и энигматита с эгирином-геденбергитом и аннитом (см. рисунок). Соотношения с минералами уртитов, и приуроченность его к трещинкам в породе указывают на более позднее образование «Гидроксил-фтор-буссенита» и по отношению к пироксенам и нефелину, и по отношению к титаносиликатам. Вероятно, этот минерал, кристаллизовался на поздних,



Проявление «Гидроксил-фтор-буссенита» в уртитах среди зерен эгирина, аннита, титанита и энигматита, Хибинский массив, г. Поачвумчорр. OH-F-Buss — «гидроксил-фтор-буссенит»; Ann — аннит; Aeng — энигматит; Tit — титанит; Aeg — эгирин. Снимок в отраженных электронах

низкотемпературных (гидротермальных) стадиях минералообразования.

Химический состав «гидроксил-фтор-буссенита».

При пересчете на сумму катионов, равную 8 состав «гидроксил-фтор-буссенита», в среднем, отвечает эмпирической формуле: $(\text{Na}_{2,18}\text{K}_{0,02})_{2,20}(\text{Ba}_{0,76}\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,29})_{1,80}(\text{Fe}_{0,89}\text{Mn}_{0,14}\text{Mg}_{0,09})_{1,12}(\text{Ti}_{0,92}\text{Nb}_{0,02})_{0,94}[\text{Si}_{1,94}\text{O}_7](\text{OH})_{3,94}\text{F}_{1,69}$. Соотношение $\text{Sr}/\text{BaH} \approx 1$.

Состав «гидроксил-фтор-буссенита» определялся с использованием сканирующего микроскопа CamScan с энерго-дисперсионным спектрометром Link и анализатором AN 10000, а также сканирующего микроскопа Jeol-5300. Присутствие углерода в составе проверялось при съемке полированных препаратов, содержащих буссенитоподобный минерал, на последнем, без углеродного напыления и маркировалось путем сравнения интенсивности пиков углерода при сканировании данной фазы и окружающих безуглеродных силикатов. Учитывая, что и в изучавшейся фазе и в этих силикатах интенсивность оказалась одинаковой, был сделан вывод об отсутствии групп CO_3 в данной буссенито-подобной фазе. Содержание фтора было определено при съемке на Jeol-5300, с использованием в качестве эталона BaF_2 .

«Гидроксил-фтор-буссенит», установленный в массивных уртитах, по своему составу (см. таблицу), в целом, близок к составу образца Кукисвумчоррского буссенита из гидротермальных прожилков, охарактеризованному А. П. Хомяковым [1]. Особенностью минерала, установленного в уртитах, является более значительное содержание Na_2O (11–12 мас. %, а не 8–9, как в буссените А. П. Хомякова [1]) и SrO (13–14 мас. % в нашем образце и примерно 6–7 мас. % в Кукисвумчоррском) и более низкое — BaO (19–20 и 28 мас. % соответственно), и, основное отличие — в составе «гидроксил-фтор-буссенит» гораздо более высокое содержание фтора — 5–6 %, а не 2–3 %, как в собственно буссените.

Исходя особенностей состава, наиболее вероятно, что «гидроксил-фтор-буссенит» формируется при замещении в структуре буссенита группировок CO_3 на OH группы и F по схеме $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{F}^-$.

В наиболее крупных зернах «гидроксил-фтор-буссенита» при изучении под сканирующим микроскопом на значительных увеличениях отмечается неоднородность зерен, обусловленная колебаниями содержаний стронция и бария. Кроме того, в этом же образце нами отмечены зерна минерала практической того же состава, но при пересчете на формулу стронций и них преобладает над барием — $\text{Sr}/\text{Ba} = 1.3–1.5$, возможно, «гидроксил-фтор-буссенит-Sr». Колебания в содержаниях бария и стронция позволяют предположить изоморфизм $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr}$, вероятно, характерный как для этой фазы, так и для собственно буссенита и, соответствен-

Химический состав «гидроксил-фтор-буссенита» и «гидроксил-фтор-буссенита-Sr»

Элементы	«Гидроксил-фтор-буссенит»		«Гидроксил-фтор-буссенит-Sr»	
	среднее	колебания	среднее	колебания
Na ₂ O масс. %	11.60	10.60—12.59	11.05	10.21—12.16
K ₂ O	0.20	0.01—0.03	0.10	0.00—0.22
CaO	2.82	2.81—2.83	2.18	2.03—2.26
SrO	13.43	13.23—13.62	14.53	13.58—15.66
BaO	20.07	19.64—20.50	16.63	16.01—17.63
MnO	1.71	1.55—1.86	1.95—2.64	2.27
MgO	0.64	0.00—1.28	0.04	0.00—0.12
FeO	10.82	10.63—11.00	10.68	10.26—10.72
Al ₂ O ₃	—	—	—	—
SiO ₂	20.03	19.90—20.16	18.64	17.79—18.99
TiO ₂	12.76	12.19—13.33	12.22	11.52—13.00
Nb ₂ O ₅	0.40	0.39—0.40	—	—
F	5.51	4.70—6.31	—	—
Сумма	99.96	—	88.36	—

Примечание. Прочерк — элемент отсутствует в пределах порога определения данным методом.

но, существование изоморфных рядов минералов: «гидроксил-фтор-буссенит» — «гидроксил-фтор-буссенит-Sr» и буссенит — «буссенит-Sr».

В мельтейгит-уртитях Хибинского щелочного массива установлена фаза, которая по особенностям своего состава может быть названа «гидроксил-фтор-буссенита» и является, возможно, потенциально новым минеральным видом. Кроме того, колебания в содержаниях бария и стронция позволяют предположить существование в породах Хибинского массива изоморфных рядов минералов: собственно «гидроксил-фтор-буссенит» — «гидроксил-фтор-буссенит-Sr» и, вероятно, буссенит — «Sr-буссенит». Возможно, все эти фазы образуют целое поле с непрерывно изменяющимися составами.

Авторы очень признательны З. В. Шлюковой за предоставленную для изучения коллекцию образцов, а также П. М. Карташеву и А. В. Мохову за интересное обсуждение и помощь в аналитическом изучении материала.

Литература

1. Хомяков А. П., Меньшиков Ю. П., Нечелюстов Г. Н., Жу Хуюн. Буссенит Na₂Ba₂Fe²⁺TiSi₂O₇(CO₃)(OH)₃F — новый слюдоподобный титаносиликат из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2001. 130. 3. С. 50—55.

2. Азарова Ю. В., Кринов Д. И. О некоторых представителях бариевой минерализации мельтейгит-уртитов Хибинского массива (Кольский п-ов). // Геология: история, наука, практика: Тезисы докладов Международной конференции, посв. 250-летию Государственного геологического музея им. В.И. Вернадского. 2009. С. 4—7.

3. Azarova Yu. V., Krinov D. I. "Sr-bussenite" — potentially new mineral specie from alkaline-ultra-basic rocks (melteigite-urtites) of Khibiny massif (Kola peninsula, Russia) // Geochemistry of alkaline rocks: XXVII International conference school. Moscow-Koktebel', 2010. P. 22—24.

ТИПИЗАЦИЯ ЦИРКОНА И АЛЛАНИТА В ГРАНИТАХ БАДЖАЛЬСКОГО ХРЕБТА (ПРИАМУРЬЕ) В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ИХ ОЛОВОНОСТИ

В. И. Алексеев, М. М. Мачевариани, П. И. Михеева

Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербург
via59@mail.ru

В районе Баджальского и Мяо-Чанского хребтов Приамурья широко распространены гранитоидные плутоны, которые играют важную роль в локализации редкометалльного оруденения. Здесь расположен крупнейший Баджало-Комсомольский оловорудный район Тихоокеанского рудного пояса. Гранитоиды района принадлежат к разным возрастным сериям и породным ассоциациям. Их расчленение и поиск среди них рудоносных образований традиционно вызывают споры [4, 6, 3] и требуют привлечения новых источников информации. Нами были исследованы главные акцессорные минералы наиболее молодых лейкогранитов района – циркон и алланит. Особое внимание было уделено сравнению типоморфных свойств одноименных минералов в биотитовых гранитах, с которыми традиционно связывают оруденение района [3], и в циннвальдитовых редкометалльных гранитах, контролирующих гигантское Праворурийское вольфрам-оловорудное месторождение [2].

По совокупности типоморфических данных в биотитовых гранитах выделены бурые и бесцветные коротко- и длиннопризматические цирконы с тонкой осцилляторной зональностью. Редкометалльные циннвальдитовые граниты содержат субизометричный грубозональный циркон, отличающийся наличием трещин гетерометрии и пустот выщелачивания. Эволюционный кристалломорфологический анализ цирконов [1] показал, что основные морфотипы располагаются на диаграммах Ж. Пюпина и Г. Тюрко (1972) в виде практически непрерывного «штока» ($I.A = 700$, $I.T = 300-800$). Установлено преобладание морфотипов циркона P_4 , P_1 . Кристаллизация биотитовых гра-

нитов проходила в маловодных условиях, при температурах 900–750 °С (рис. 1, а), а формирование редкометалльных циннвальдитовых гранитов связано с флюидонасыщенным расплавом, имевшим температуру 750–650 °С, и завершалось уже в гидротермальных условиях (рис. 1, б). Выявленные два типа цирконов резко отличаются по составу. Цирконы биотитовых гранитов – $(Zr_{0.97}Fe_{0.02}U_{0.01})Si_{0.99}O_4$ – свободны, как правило, от примесей, иногда в них обнаруживаются уран (до 0.2–1.24 % UO_2). Цирконы циннвальдитовых гранитов – $(Zr_{0.65}U_{0.12}Th_{0.09}Hf_{0.04}Fe_{0.02})Si_{0.99}O_4$ – содержат повышенные концентрации редких элементов: HfO_2 0.15–4.45 %, UO_2 0.05–1.95, ThO_2 0.02–1.13, Y_2O_3 до 15.63 %, $УРЕЕ$ до 11.04 %. Для них характерно резко пониженное значение ZrO_2/HfO_2 : в среднем 19 против 58 в цирконах биотитовых гранитов (рис. 2, а).

Одним из самых распространенных минералов гранитоидов Баджальского хребта является алланит. В биотитовых гранитах он отличается высоким идиоморфизмом, призматическим габитусом и густой бурой окраской, достигая в длину 1–2 мм. Оптические свойства свидетельствуют об отсутствии в нем следов метамиктизации. Использование электронно-зондового микроанализа позволило установить, что исследуемый минерал представлен алланитом-(Ce) – $(Ce_{1.01}La_{0.55}Nd_{0.33}Th_{0.01})_{1.9}(Al_{0.6}Fe_{0.78})_{1.38}Si_{4.02}O_{12}OH$. В его составе присутствуют такие элементы-примеси как Th, Ti, Mn, Nd, La. Алланит в биотитовых гранитах характеризуется зональностью состава: от ядра кристалла к краевой части происходит снижение содержания Th и повышение содержания Ce, La. В цин-

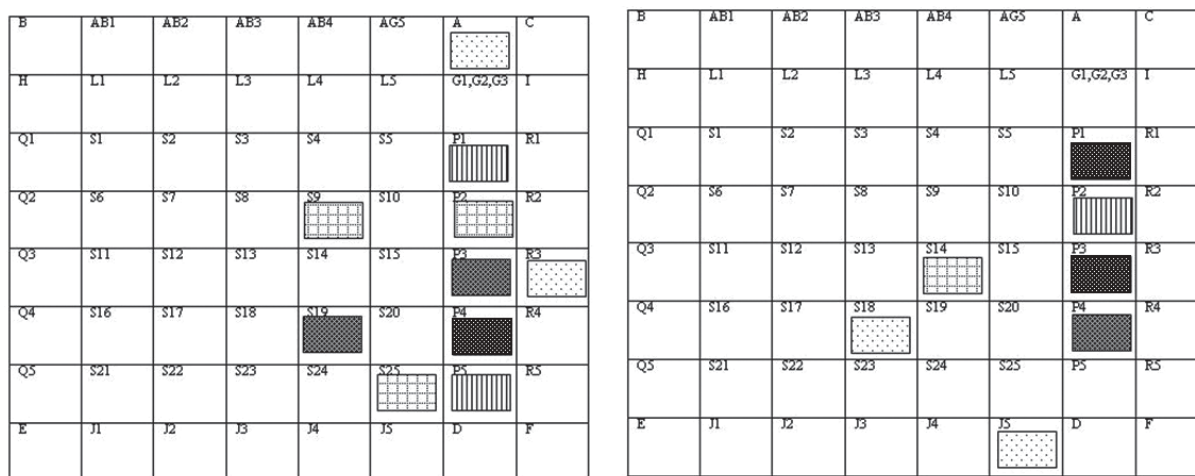


Рис. 1. Основные морфотипы циркона в биотитовых (а) и циннвальдитовых (б) гранитах Баджальского района на диаграммах Ж. Пюпина и Г. Тюрко (1972) [1]

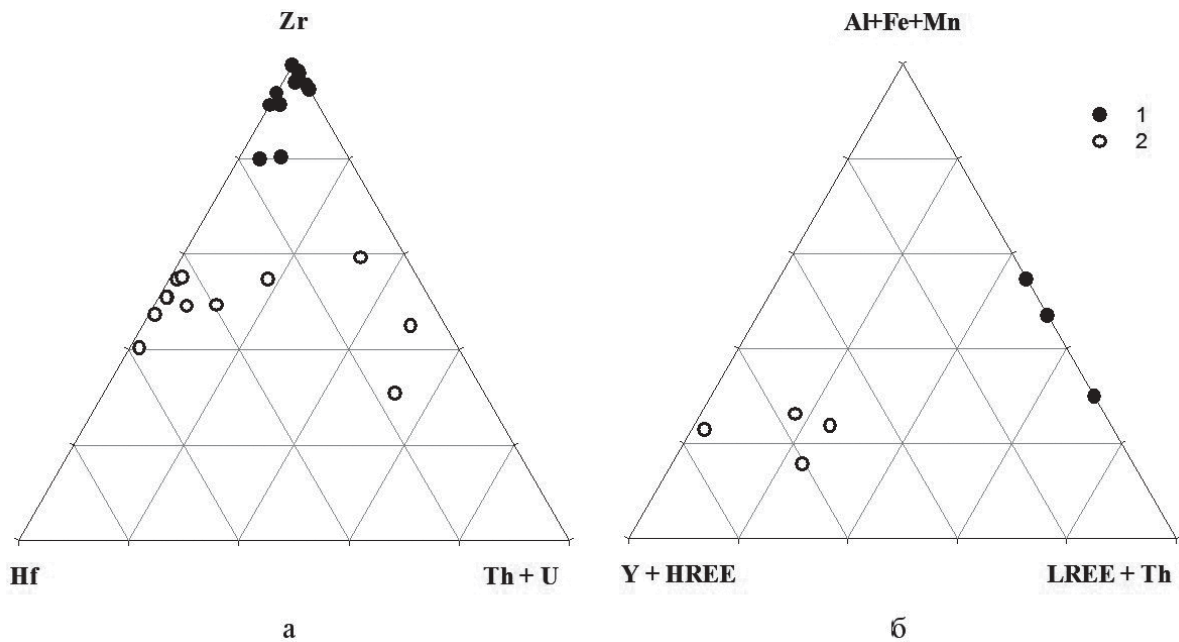


Рис. 2. Различия состава цирконов (а) и алланитов (б) в биотитовых (1) и циннвальдитовых (2) гранитах Баджальского района

нвальдитовых гранитах обнаружен другой вид алланита – алланит-(Y): $(\text{Ca}_{1,85}\text{Y}_{1,83}\text{Dy}_{0,13}\text{Yb}_{0,11}\text{Er}_{0,08})_{2,15}(\text{Al}_{0,63}\text{Fe}_{0,08})_{0,71}\text{Si}_{3,26}\text{O}_{12}\text{OH}$ – с изоморфными примесями тяжелых редких земель. Для него характерны причудливые ксеноморфные очертания, незначительные размеры (10–50 мкм) и пятнистость, обусловленная колебанием соотношения Y/REE (рис. 2, б).

Таким образом, в составе гранитов Баджальского района установлены два типа циркона и алланита. Первый тип включает типичные магматические минералы, характерные для пород начальных членов редкометалльных гранитоидных серий. Свойства акцессорных минералов второго типа позволяют связывать их генетически с редкометалльными гранитами субщелочно-щелочногранитовых формаций [5]. Hf-содержащий циркон и алланит-(Y) второго типа сформировались во флюидонасыщенном расплаве и на поздних стадиях своего роста подвергались интенсивному гидротермальному воздействию.

Полученный комплекс типоморфных признаков главных акцессорных минералов гранитоидов позволяет проводить петрологические корреляции и выделять в Баджальском районе ранее не выявленные редкометалльные граниты литий-фтористого типа. После количественного исследования выявленных признаков они могут быть использованы для оценки степени потенциальной рудоносности гранитов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госконтракт № 14.740.11.0192.

Литература

1. Бродская Р. Л., Марина Е. Ю., Шнай Г. К., Саминина И. А. Реставрация условий и кинетики становления гранитов редкометалльных формаций по кристалломорфологии акцессорного циркона // Записки ВМО. 1986. № 1. С. 50–62.
2. Брусницын А. И., Панова Е. Г., Смоленский В. В. Находка гранитов литий-фтористого геохимического типа в пределах Верхнеурмийского рудного узла // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 1993. № 6. С. 150–153.
3. Григорьев С. И. Особенности вещественного состава позднемезозойских гранитоидов Баджальского и Комсомольского рудных районов, их петрогенезис и связь с оруденением // Региональная геология и металлогения. 1997. № 6. С. 103–115.
4. Изах Э. П. Корреляция магматических комплексов Баджальского и Комсомольского рудных районов на Дальнем Востоке / Геология, петрохимия и рудоносность магматических формаций. Новосибирск, 1978. С. 3–31.
5. Марин Ю. Б. Акцессорные минералы гранитоидных серий оловянных и молибденовых провинций // Записки РМО, 2004. № 6. С. 1–7.
6. Руб М. Г., Павлов В. А. Вулкано-плутонические ассоциации Комсомольского оловорудного района / Оловоносность и вольфрамоносность гранитоидов некоторых регионов СССР. М.: Наука, 1982. С. 185–202.

СЕРЕБРЯНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ БАДРАНСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г. С. Анисимова

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, Якутск

g.s.anisimova@diamond.ysn.ru

Бадранское золоторудное месторождение является эталонным модельным типом поднадвиговых Au-кварцевых малосульфидных орогенных месторождений новых для Якутии [1, 2, 5]. Оно приурочено к Бадран-Эгеляхскому взбросо-сдвигу кулисного строения, общая протяженность которого составляет более 20 км, с углом падения сместителя от 10 до 45° к СВ. В процессе минералообразования на месторождении выделяется три стадии минерализации, в течение которых сформировались шесть минеральных ассоциаций. Умеренно продуктивная, I стадия, включает ассоциацию метасоматических высокозолотеносных пирита и арсенопирита в околорудно-измененных осадочных породах и высокосульфидную арсенопирит-карбонат-кварцевую ассоциацию жильного выполнения; II стадия объединяет наиболее продуктивные умеренно сульфидные ассоциации: халькопирит-галенит-альбит-доломит-кварцевую и сфалерит-тетраэдрит-серицит-кварцевую и III стадия представлена поздней непродуктивной на золото серебро-кварцевой и антимонит-карбонат-кварцевой ассоциацией [4].

В последние годы появились новые данные о распространении серебряной минерализации. Основными носителями Ag выступают электрум, акантит, фрейбергит, высокосеребристая блеклая руда, полибазит, пираргирит, ялпаит, айтенбогаардит, петров-

скаит и серебросодержащие антимонаты. Примеси Ag отмечаются в сфалерите (до 480 г/т), галените (до 730 г/т), антимоните (до 7.4 г/т), в гидроксидах железа (до 50 г/т), т.е. в минералах поздних ассоциаций. Соотношение Au к Ag в этих минералах в пользу последнего элемента. Основная масса Ag в ранних сульфидах (пирит, арсенопирит) связана с тонкодисперсной формой включения самородного золота в этих минералах. А в поздних сульфидах присутствие Ag обязано микровключениям серебросодержащих минералов (фрейбергит, акантит, самородное Ag, низкопробное Au). В гидроксидах железа возможно изоморфное вхождение серебра.

Электрум встречается спорадически на фоне общей высокопробной массы золота. Минерал наблюдается в виде прожилков и просечек в высокопробных и среднепробных золотилах, иногда вкрапления электрума отмечаются в скелетных кристаллах арсенопирита. Ассоциирует с акантитом, высокосеребристым тетраэдритом, бурнонитом, гидроксидами железа, айтенбогаардитом, петровскаитом, серицитом и арсенопиритом. В электруме наблюдаются значимые концентрации Hg (см. таблицу, ан. 22-35).

Акантит образует зернистые агрегаты, иногда мirmekитовые сростания с фрейбергитом. В ассоциации с акантитом в руде также отмечены бурнонит и низкопробное самородное золото. В акантите из примесей

Серебросодержащие минералы Бадранского месторождения

№ ан.	Содержание компонентов, мас. %										Сумма
	Ag	Au	Cu	Hg	Fe	Zn	Sb	As	S	O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Акантит</i>											
1	84.86	-	0.86	-	0.24	-	-	-	14.29	-	100.25
2	84.52	-	1.28	-	0.39	-	0.82	-	13.03	-	100.04
3	83.59	-	0.90	-	0.34	-	0.31	-	13.80	-	98.94
4	82.40	-	2.14	-	0.21	-	0.59	-	14.30	-	99.64
5	81.60	-	1.25	-	0.49	-	1.68	-	13.83	-	98.85
<i>Полибазит</i>											
6	71.86	-	2.73	-	2.24	-	9.86	0.39	12.58	-	99.66
<i>Ялпаит</i>											
7	68.86	-	13.58	-	-	-	-	-	17.58	-	100.02
<i>Пираргирит</i>											
8	61.20	-	-	-	-	-	20.54	-	18.04	-	99.78
9	60.35	-	-	-	-	-	21.01	-	17.55	-	98.91
10	60.04	-	-	-	-	-	20.98	-	17.85	-	98.87
11	59.24	-	-	-	-	-	21.18	-	17.71	-	98.13
12	59.00	-	-	-	-	-	21.08	-	18.35	-	98.43

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Сульфиды золота и серебра</i>											
13	75.76	13.03	-	-	-	-	-	-	12.04	-	100.83
14	75.00	12.64	-	-	-	-	-	-	13.65	-	101.29
15	59.49	27.41	-	-	-	-	-	-	13.97	-	100.87
16	57.35	28.22	-	-	-	-	-	-	16.34	-	101.91
17	55.01	30.61	-	-	-	-	-	-	15.02	-	100.64
18	54.89	30.13	-	-	-	-	-	-	14.66	-	99.68
19	51.55	41.15	-	-	-	-	-	-	10.22	-	102.92
20	51.31	33.66	-	-	-	-	-	-	13.77	-	98.74
21	48.01	42.89	-	-	-	-	-	-	10.48	-	101.38
<i>Электрум</i>											
22	52.02	45.86	-	1.32	-	-	-	-	-	-	99.2
23	51.48	46.54	-	1.69	-	-	-	-	-	-	99.71
24	49.20	49.20	-	1.06	-	-	-	-	-	-	99.46
25	47.25	50.84	-	0.62	-	-	-	-	-	-	98.71
26	47.05	48.10	-	1.56	-	-	-	-	-	-	96.71
27	47.01	51.12	-	1.58	-	-	-	-	-	-	99.71
28	45.64	56.71	-	Не опр.	-	-	-	-	-	-	102.05
29	45.54	54.32	-	1.60	-	-	-	-	-	-	101.46
30	41.92	54.65	-	1.43	-	-	-	-	-	-	98.00
31	41.66	56.9	-	Не опр.	-	-	-	-	-	-	98.56
32	41.21	60.98	-	-	-	-	-	-	-	-	102.19
33	40.77	57.24	-	0.70	-	-	-	-	-	-	98.71
34	39.81	58.91	-	0.44	-	-	-	-	-	-	99.16
35	39.36	58.66	-	-	-	-	-	-	-	-	98.02
<i>Высокосеребристая блеклая руда</i>											
36	55.85	-	4.13	-	1.87	2.30	17.46	0.42	17.86	-	99.90
37	54.02	-	-	-	2.39	2.95	20.33	-	18.64	-	98.33
38	53.07	-	-	-	2.41	4.33	21.44	-	19.26	-	100.51
39	49.90	-	1.94	-	2.85	3.27	21.27	-	19.14	-	98.37
40	49.86	-	2.67	-	2.45	3.35	21.87	-	19.06	-	99.26
41	48.35	-	3.46	-	2.23	2.72	21.97	0.22	19.54	-	99.49
42	45.86	-	14.46	-	0.99	1.33	19.01	-	19.5	-	101.15
43	45.59	-	5.28	-	2.78	3.02	21.49	0.47	19.75	-	98.38
44	45.49	-	4.12	-	1.84	3.73	22.12	0.80	20.58	-	98.68
45	45.49	-	5.10	-	2.83	2.99	22.33	0.45	19.89	-	99.09
46	45.40	-	15.00	-	0.83	1.14	18.30	-	18.86	-	99.53
47	41.16	-	8.98	-	2.66	3.19	23.79	0.68	20.46	-	100.97
48	40.84	-	7.81	-	2.77	3.20	22.86	0.51	20.89	-	98.88

Примечание. Анализы выполнены в ИГАБМ СО РАН на микроанализаторе Camebax-micro при следующих условиях: напряжение — 20 кВ, ток — 17 нА; аналитические линии: Cu, Fe, Zn, Bi — K α ; Ag, Sb, S — L α , Эталоны: CuSbS — Cu, Sb, S; ZnS — Zn; CuFeS₂ — Fe; Bi₂S₃ — Bi; HgTe — Hg, Te; FeAsS — As; Au — 750 ‰; Ag — 100 ‰. Аналитик С. К. Попова.

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Серебросодержащие антимонаты</i>											
60	13.38	-	5.36	-	8.44	-	32.81	-	2.36	36.52	98.87
61	8.49	-	3.38	-	12.89	-	33.00	2.66	1.21	36.79	98.42
62	4.43	-	3.20	-	10.46	-	44.12	2.27	0.75	36.53	101.76
63	3.38	-	2.66	-	11.56	-	48.85	-	0.63	36.87	103.95
64	2.93	-	6.25	-	10.04	-	38.75	3.47	1.71	36.16	99.31
65	2.29	-	5.88	-	10.70	-	38.94	4.82	1.10	37.94	101.67
66	1.78	-	5.98	-	14.99	-	40.02	2.39	-	34.91	100.07

присутствуют Fe, Sb и Cu (см. таблица, ан. 1-5). Вероятно, такой набор элементов объясняется тесной ассоциацией акантита с блеклой рудой.

Сульфиды золота и серебра в рудах месторождения Бадран найдены на горизонте 940-960 м рудного столба I в ассоциации с высокосеребристой блеклой рудой, акантитом, пираргиритом, бурнонитом, галенитом, разнопробным ртутистым самородным золотом, англезитом и тесном сростании с гипергенными минералами [3]. По химическому составу проанализированные соединения охватывают весь интервал между $AgAuS$ и Ag_3AuS_2 , но доминируют разности, тяготеющие к серебряному аналогу – айтенбогардтиту (таблица, ан. 13-21). Сульфиды Au и Ag месторождения Бадран по нашему мнению образовались за счет самородного золота и гипергенного изменения высокосеребристых блеклых руд, о чем свидетельствует повсеместное сонахождение айтенбогардтита с оксидами Sb и Fe с примесью Ag, Cu и As.

Высокосеребристые блеклые руды. Наряду с обычным тетраэдритом в рудах Бадранского месторождения присутствует блеклая руда с аномально высоким содержанием Ag (> 40 %). Серебряная блеклая руда не образует больших скоплений в рудах и встречается в тесных сростаниях с акантитом, электрумом, самородным золотом, тетраэдритом и сульфидами золота и серебра. В высокосеребристой блеклой руде в целом ниже (относительно стехиометрического состава) содержание всех элементов, кроме Ag (см. таблицу, ан. 36-48).

Сульфоантимониты Ag представлены полибазитом, пираргиритом и ялпаитом и встречаются спорадически (см. таблицу, ан. 6-12). Данная группа минералов более характерна золото-серебряному орудению вулканогенного типа.

Серебросодержащие антимонаты – по своему составу не соответствуют ни шафарцикиту, ни трипу-

гиту, отличаясь пониженными содержаниями Sb и высокими концентрациями кислорода (см. таблицу, ан. 49-55). Примеси Ag, Cu, реже As в этих оксидах указывают на распад высокосеребристой блеклой руды в зоне окисления.

В заключение отметим, что Бадранское месторождение характеризуется разнообразием минерального состава руд. Комплексность минеральных видов возрастает в процессе эволюции рудообразующих систем от ранних к поздним стадиям. Серебряная минерализация рассматривается нами как звено в последовательном ряду золоторудного процесса. В совокупности данный объект характеризуется стандартным набором минеральных ассоциаций, который установлен во всех крупных золоторудных месторождениях.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 29.

Литература

1. Амузинский В. А. Металлогенические эпохи и золотоносность рудных комплексов Верхоянской складчатой системы. Якутск: ИГАБМ СО РАН, 2005. 247 с.
2. Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А., Серкебаева Е. С. Самородное золото месторождения Бадран // Отечественная геология, 2006. № 5. С. 38–47.
3. Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А., Лескова Н. С. Сульфидные соединения золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии // Отечественная геология, 2008. № 5. С. 24–32.
4. Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А., Серкебаева Е. С. Золоторудное месторождение Бадран, Якутия // Руды и металлы, 2008. № 5. С. 49–60.
5. Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия). М.: Маик, Наука/Интерпериодика, 2001. 571 с.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕННОЙ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ БЕДАМЕЛЬСКОЙ СЕРИИ НИЯЮСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО ПОЛЯ (ХР. МАНИТАНЫРД, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Л. В. Безинова

Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар
bezinova@gmail.com

В северной части западного склона Урала широко распространены рифейско-вендские отложения, картируемые в составе единой бедамельской серии. В частности, на поднятии Манитанырд в пределах Нияюского золоторудного поля породы бедамельской серии обнажаются в районах ручьев Голубого, Безымянного, Сухого и других. Они представлены в виде овальных линейно-вытянутых тел северо-восточного простирания. В породах бедамельской серии в пределах рудного поля широко развиты вкрапленная и прожилково-вкрапленная сульфидная минерализация. Выявление состава минерализации, условий ее образования является весьма актуальной задачей для объективной прогнозно-металлогенической оценкой данной территории.

В разрезе отложений бедамельской серии Нияюского комплекса, в частности в бассейне ручья Безымянного, породы вулканогенно-осадочной толщи представлены эффузивами и их туфами, парасланцами, а также туфопесчаниками и туфоалевролитами. Туфы наблюдаются в низах разреза и чаще всего имеют литокристаллокластическую, литовитрокристаллокластическую структуру. Осадочные породы (песчаники и алевролиты) находятся в подчиненном положении, чередуясь с вулканокластическими породами и сланцами. Широко развиты трещиноватость и мелкие дизъюнктивные нарушения. Наблюдаются околожильные изменения: березитизация и лиственитизация.

Базальты и эксплозивно-обломочные породы поднятия Манитанырд относятся к умеренно-щелочному и щелочному рядам. Железистость почти всех пород увеличивается с возрастанием количества SiO_2 . Эксплозивно-обломочные породы бедамельской серии поднятия Манитанырд относятся к толеитовой серии, для которой характерно увеличение содержания кремнезема при уменьшении железистости пород. Их формирование происходило в островодужной обстановке. Базальты бедамельской серии того же поднятия относятся как к породам толеитовой серии, так и к породам известково-щелочной серии. Образование их связано с тыловыми областями островной дуги. По данным предыдущих исследований, эксплозивно-обломочные породы основного состава поднятия Манитанырд относятся к низам бедамельской серии и сопоставляются с нижней отчетливой подсветкой поднятия Оченырды, а базальты бедамельской серии этого поднятия коррелируются с верхней отчетливой подсветкой поднятия Оченырды [1].

В пределах Нияюского рудного поля, в котором все известные на сегодня рудопроявления золота тя-

готеют к единой зоне разломов северо-восточного простирания протяженностью порядка 16 км и шириной 1–2 км, полоса измененных пород прослеживается далее в северо-восточном направлении еще на 25 км до руч. Есто-Шор, согласно общему простиранию пород и даек основного, среднего, реже ультраосновного состава. Жильно-прожилковые зоны с золото-кварц-сульфидным оруденением, перспективные на выявление месторождений, имеют прогнозируемую ширину десятки-первые сотни метров. В настоящее время все рудные объекты — Верхняяюское 1 и 2, Нияхойское 1 и 2, Верхнелекхельское разрознены и оконтуривают участок Разломный.

Рудная минерализация месторождения Верхняяюское 1 представлена пиритом и арсенопиритом, встречаются халькопирит и сфалерит. Из гипергенных образований установлен ковеллин (по халькопириту) и лимонит. Нерудные минералы — кварц, хлорит, клиноцоизит.

Рудопроявление Верхняяюское 2 расположено у подножия северо-западного склона хребта М. Пайпудынского в 2.6 км выше слияния руч. Голубой и Безымянный и вытягивается полосой длиной до 300–400 м в северо-восточном направлении между этими ручьями. Рудная минерализация этого рудопроявления представлена пиритом и арсенопиритом, в небольшом количестве присутствуют сфалерит, марказит, халькопирит, галенит, пирротин, борнит, среди гипергенных минералов отмечаются халькозин, ковеллин, гидроксиды железа, лепидокрокит, лимонит.

В породах бедамельской серии рудного поля, за пределами контура рудопроявления Верхняяюское 2, широко развита рассеянная вкрапленная сульфидная минерализация. Она отмечается в кремнистых сланцах, метаэффузивах и туфах, но наиболее характерна для туфогенных, сильно рассланцованных частей разреза. Текстура рассеянной сульфидной минерализации преимущественно вкрапленная, на отдельных участках гнездовая и прожилковая [2]. Структура идиоморфная или гипидиоморфная, в гнездах аллотриоморфная. Размеры рудных вкрапленников колеблются от 0.1 до 2–3 мм, гнездовых скоплений достигают 5 см.

Основными рудными минералами, которые хорошо фиксируются уже в обнажениях, являются пирит и халькопирит. Кроме них, в результате наших электронно-микроскопических исследований, выполненных на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром «Link» в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН совместно с В. Н. Филипповым, в вулканогенно-осадочных породах бедамельской серии установлены

сфалерит, борнит, пирротин, пентландит, галенит, акантит, антимонит, халькозин и золото.

Пирит встречается в виде отдельных кристаллов и их сростков, образует прожилки и гнезда. Сечения кристаллов имеют эвгдральные треугольные, пятиугольные и шестиугольные очертания, иногда отмечаются зерна неправильной формы. При микрозондовых исследованиях в пирите обнаружены включения халькопирита, рутила и галенита. **Халькопирит** образует либо отдельные ангдральные зерна размером до 3 мм, либо включения неправильной формы в пирите размером менее 1 мм, иногда от 1.5 до 2 мкм.

Сфалерит присутствует в виде самостоятельных зерен ангдральной формы размером до 1 мм, или образует эмульсионную структуру распада в халькопирите с размером выделений от 1 до 2 мкм. Встречаются сростки халькопирита, содержащего сфалерит, с пирротином. **Пентландит** и **пирротин** формируют мелкую рассеянную вкрапленность в metabазальтах, которая пронизывает всю породу. Размер выделений от 0.1—0.5 мм до 1—5 мкм.

Антимонит, молибденит и галенит обнаружены в metabазальтах. **Антимонит** и **молибденит** образуют мельчайшие (1—2 мкм) идиоморфные зерна в альбите, а **галенит** в пирите. Минералы меди — **борнит** и **халькозин**, формируют мелкие (1—5 мкм) зерна в хлорит-кварц-альбитовом матриксе парасланцев. Микровключения **акантита** (Ag_2S) установлены в хлорит-кварц-альбитовых парасланцах и metabазальтах. Они приурочены к межзерновому пространству, а также наблюдаются в краевых частях зерен альбита и хлорита. Единственное мелкое зерно золота размером ~300 нм также установлено в хлорит-кварц-альбитовых парасланцах.

По данным микрозондового анализа в сульфидах установлен ряд типоморфных элементов-примесей (мас. %): в пирите — Ni (1.13—1.38), в сфалерите — Fe (до 8.33) и изредка Cu (до 1.53), в пентландите — Cu (до 0.17), в пирротине — Ni (до 0.66), в галените — Se (до 5.93), в золоте — Hg.

Таким образом, рассеянная вкрапленная сульфидная минерализация в вулканогенно-осадочных породах бедамельской серии в пределах Нияюского рудного поля несет черты как типичной для основных пород минерализации (пентландит, пирротин, халькопирит), так и гидротермальной, аналогичной поздней стадии минерализации золото-кварц-сульфидных проявлений района (халькопирит, галенит, сфалерит, золото) [3]. Об этом также свидетельствует березитизация и листовенитизация вмещающих пород. Вместе с тем, среди рудных минералов нами не обнаружен арсенопирит, который является главным рудным минералом известных рудопоявлений. Впервые для Нияюского района в породах бедамельской серии установлены такие сульфиды, как пентландит, акантит, антимонит, молибденит, селенсодержащий галенит, не отмечавшиеся ранее не только в этих породах, но и в составе золоторудной минерализации.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН № 09-И-05-2002.

Литература

1. *Бежинова Л. В.* Сравнительная характеристика петрохимических особенностей пород бедамельской серии поднятий Манитанырд и Оченырд // Вестник Института геологии. Сыктывкар: Геопринт, 2009. № 10-11. С. 7—10.
2. *Бежинова Л. В.* Вкрапленная рудная минерализация пород бедамельской серии Нияюского рудного поля (хребет Манитанырд, Полярный Урал) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Материалы 18-ой науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 14—16.
3. *Кузнецов С. К., Майорова Т. П., Сокерина Н. В. и др.* Золоторудная минерализация Верхнеияюского месторождения на Полярном Урале // Петрогенез и рудообразование: XIV Чтения памяти акад. А. Н. Заварицкого. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2009. С. 184—187.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ КАК ОСНОВА ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ, ОЦЕНКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕРСПЕКТИВ И СОЗДАНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НЕТРАДИЦИОННЫХ И НОВЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЖЕЗКАЗГАН-УЛЫТАУСКОГО РАЙОНА

О. Б. Бейсеев¹, А. О. Бейсеев², Е. А. Альпиев¹

¹Казахский национальный технический университет, Алматы

²Казахский национальный университет, Алматы

beiseyev@mail.ru

Среди горнодобывающих промышленных районов Казахстана важное народнохозяйственное значение имеет Жезказган-Улытауский рудный район, где, по словам академика К. И. Сатпаева – первооткрывателя и искреннего патриота Большого Жезказгана, «природа с исключительной щедростью создала и собрала в одно место разнообразные виды полезных ископаемых». На территории этого региона размещены крупные промышленные месторождения меди типа медистых песчаников с комплексными рудами, функционирует Жезказганское горнорудное предприятие с одноименным медькомбинатом, производящим высококачественную 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.

Рекомендованные к освоению в качестве дополнительной сырьевой базы другие разведанные меднорудные объекты типа медистых песчаников жезказганского района, находятся в неблагоприятных горнотехнических (по глубине залегания рудных тел), а намечаемые к освоению промышленные объекты медно-порфиrowого типа из других регионов страны — в невыгодных географо-экономических (по дальности нахождения места добычи руд от горнорудного предприятия) условиях.

Важным подспорьем в решении данной проблемы могли бы послужить ранее выявленные и вновь обнаруженные авторами данного сообщения в самом Жезказган-Улытауском районе многочисленные нетрадиционные рудопроявления цветных и благородных металлов, генетически и пространственно связанные с различными геологическими формациями, являющиеся по составу многометалльными, представляющие собой совмещенные рудные формации, имеющие широкое площадное распространение и близко расположенные к действующему предприятию. К числу таких рудопроявлений относятся: сульфидные медно-никелевые с платиноидами и окисленные никель-кобальтовые руды, связанные с интрузиями ультрамафитов [1—3] и корами их выветривания [4], медно-порфиrowых руд [3], связанные с гранитоидами и габброидами, медно-серебряных руд, связанные с осадочными и эффузивно-осадоч-

ными образованиями девонского стратиграфического уровня, медно-колчеданно-полиметаллических руд с золотом [5], связанные с докембрийскими кристаллическими сланцами, комплексных магнезио-асбестовых, связанные с немалит-хризотиласбестовыми апоперидотитовыми и апопироксенитовыми серпентинитами [9].

Для уточнения генетических типов, оценки промышленных перспектив и создания геологических моделей вышеуказанных нетрадиционных и новых рудопроявлений цветных и благородных металлов авторами разработаны *минералогические критерии*, которые наравне с геолого-генетическими, формационными, рудноформационными, геотехнологическими и геолого-экономическими критериями значительно дополняют общепринятые геологические методы прогноза, поисков и оценки и позволяют привлечь в эксплуатацию относительно малые, находящиеся в близком расстоянии, и более крупные — в некотором удалении месторождения с комплексными рудами.

С использованием этих критериев нами проведено детальное изучение некоторых представителей нетрадиционных рудопроявлений с целью определения оценки их минералогических перспектив по парагенезису, типоморфным признакам и технологическим свойствам минералов руд, составу и содержанию сопутствующих полезных ископаемых, наличию минералогической зональности и размаху оруденения, созданию геологических моделей. Основанием для выбора указанных объектов, как наиболее интересных для изучения, послужило следующее:

1. *Проявления сульфидных медно-никелевых с платиноидами и колчеданно-полиметаллических с золотом руд.* Крупным представителем данного типа является Караторгайское рудопроявление в Северном Улытау [4], которое представлено группой двух совмещенных рудных формаций: медно-никелевой, связанной с перидотитами и колчеданно-полиметаллической, связанной с вмещающими их породами спилито-кератофиrowой толщи [5]. Комплекс геотектонических условий нахождения и новых генетических представлений об их формировании сближает данное рудопроявление с месторождениями медно-никелевых с платиноидами руд Печенгского [6] и Норильского [7] типов.

Минералогические аспекты перспективности рассматриваемого типа рудопроявлений определяются:

— минералогическим составом сульфидных медно-никель-кобальтовых с платиноидами руд в перидотитах, представленного классической парагенетической ассоциацией рудных минералов, состоящей из халькопирита, пентландита, пирротина (троилита), сперриллита, никелина, кобальтина, миллерита, магнетита, которые характерны только для магматогенно-ликвационного типа месторождений медно-никелевых руд;

— наличием в рудах троилита, которое является важным показателем образования минералов руд данного объекта в глубинных гипогенных условиях;

— наличием заметной вертикальной зональности в увеличении интенсивности вкрапленного сульфидного оруденения по мере приближения к наиболее погруженным частям тел перидотитов, что также свидетельствует о возможности перехода вкрапленных руд с глубиной (в прикорневой или донной частях интрузий) на сплошные сульфидные медно-никелевые руды, что наблюдается во многих месторождениях подобного типа;

— наличием во вмещающих медно-никеленосные с платиноидами интрузии перидотитов породах спилито-кератофировой толщи колчеданного медно-свинцово-цинкового оруденения с соответствующей ассоциацией рудных минералов и богатого набора благородных и редких элементов, что также можно отнести данный критерий к минералогическим перспективам данного объекта.

Следовательно, установленные нами закономерности размещения и минералогические параметры рудопроявлений сульфидных медно-никелевых руд Жезказган-Улытауского района показывают их полное сходство с таковыми эталонных промышленных месторождений подобного генетического типа и могут быть использованы для создания геологической модели изученного объекта.

2. *Проявления окисленных (силикатных) никель-кобальтовых руд.* В настоящее время на территории Казахстана известно около 100 месторождений и рудопроявлений силикатных кобальт-никелевых руд, пространственно и генетически связанных с корами выветривания ультрамафитовых массивов, образующих линейно-вытянутые пояса, протягивающиеся на десятки и сотни километров. Проявления окисленных (силикатных) никель-кобальтовых с платиноидами руд в Жезказган-Улытауском районе представлены корами выветривания двух наиболее крупных в Центральном Улытау ультрамафитовых массивов: Шайтантасского и Ешкиольмесского, входящим в одноименный Жезказган-Улытауский никеленосный район [8]. Несмотря на наличие крупных запасов сырья месторождения окисленных силикатных кобальт-никелевых руд в Казахстане вообще, изученном нами районе в частности, в настоящее время не разрабатываются из-за отсутствия технологии по их первичной переработке. Известно, что окисленные кобальт-никелевые руды, в отличие от сульфидных медно-кобальт-никелевых руд, не обогащаются механическими методами и себестоимость их промышленной переработки существующими методами шахтной плавки и электроплавки на 30—40 % выше, чем

для сульфидных руд на единицу товарной продукции. Добываемые ранее на казахстанских рудниках окисленные силикатные кобальт-никелевые руды перерабатывались без предварительного обогащения на Орско-Халиловском металлургическом заводе России, методом восстановительной электроплавки. После распада Союза этот завод отказался принимать для переработки казахстанские окисленные кобальт-никелевые руды, что связано с исключительно высокой стоимостью электроснабжения, транспортировки руды и продукции, а также устаревшей технологией извлечения никеля и кобальта на Орско-Халиловском заводе, требующей ничем не оправданных затрат. В связи с чем нами совместно с технологами на основе детального и комплексного изучения состава и свойств минералов окисленных руд ряда месторождений разработаны следующие наиболее простые, экологически чистые и экономически выгодные варианты схем прямого извлечения никеля и кобальта, которую можно осуществить вблизи мест добычи силикатной руды в каждом никеленосном районе республики: 1) химико-минералогическая или избирательного растворения, 2) кучного выщелачивания или геотехнологическая и 3) твердофазного каталитического восстановления путем пирометаллургического сегрегационного обжига окисленных руд. Наиболее перспективной в минералого-технологическом аспекте оказалась последняя схема, в результате использования которой происходит: отделение рудных компонентов (никеля, кобальта, может быть и платиноидов) от безрудной массы силикатной породы, в которую они были заключены, получение первично обогащенного товарного промпродукта в виде комплексного металлоконцентрата, 8-10 раз сокращается объем поступающих на завод в плавку исходной руды, во столько же раз сокращаются расходы на электроэнергию, тем самым обеспечивается высокая экономическая эффективность как собственно металлургического производства, так и всех других промышленных операций, повысится потенциал страны занять достойное место на мировом рынке производителей никеля и кобальта; привлечь в горно-металлургический комплекс республики новые инвестиции, появятся новые рабочие места во вновь созданных горнодобывающих и перерабатывающих предприятиях регионов.

3. *Месторождения магнезиевых руд нетрадиционного гидроксидного типа* достаточно широко распространены в Жезказган-Улытауском рудном районе, где они известны под названием месторождений или проявлений немалитсодержащего *продольноволокнистого хризотил-асбеста*. Главным наиболее изученным и разведанным представителем их является Ешкиольмесское месторождение немалит-хризотил-асбестовых руд, которое по разведанным запасам (20 млн тонн) относится к категории самых крупных в мире среди месторождений продольноволокнистого хризотил-асбеста так называемого «карачаевского генетического подтипа» по П. М. Татаринovu [9] и представленных группой двух совмещенных рудных формаций: асбестовой и немалитовой. Минералогические перспективы месторождений определяются

тем, что немалит, находящийся в рудах в тесном сростании с волокнами продольноволокнистого хризотил-асбеста в процентных соотношениях в среднем 40 : 60 был отнесен из-за хрупкости к вредней примеси, отрицательно влияющей на качество изделий из этого асбеста. На основе детального и комплексного изучения минералогического и химического состава, физико-механических, физико-химических свойств и кристаллохимических особенностей этих двух сроставшихся минералов нами разработаны четыре патентованных технологии разделения немалита от асбеста (или очистки асбеста от немалита) при шадящих режимах обработки асбоконцентрата путем: избирательного дробления, избирательной дегидратации и избирательного растворения [9, 10]. В результате такой обработки хризотил-асбест полностью отделяется от немалита, повышается его эластичность и прядильная способность. Немалит отделяется от асбеста в виде тонкодисперсного порошка при первом способе обработки, а продукты его разложения в виде окиси магнезия — периклаза (MgO) — при втором и водного сульфата магнезия — эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) — при третьем. Таким образом, благодаря нашим исследованиям, немалит и все минеральные формы его фазовых переходов превращаются в совместно залегающее, легко извлекаемое полезное ископаемое и как ценное сырье первой необходимости для использования в медицинской и специальной отраслях промышленности, попутная добыча которых позволяет окупить все расходы на разведку месторождения и технологический передел руд [9]. Геологические запасы немалита в асбесто-немалитовой смеси, составляющие 8.0 млн тонн подтверждают возможность отнесения данного месторождения к категории крупнопромышленных и при рассмотрении его как месторождение магнезиевых руд.

4. Проявления медно-порфировых руд гранитоидно-го и габброидного типов.

Медно-порфировые месторождения относятся, как известно, к категории весьма ценных крупнопромышленных объектов, важнейшей сырьевой базой для добычи меди, молибдена и сопутствующих им ценных компонентов, необходимых для создания высокотехнологичных материалов различного назначения: серии благородных металлов (золота, серебра, платины, палладия, осмия), рения, селена, теллура, висмута, вольфрама и др. Несмотря на сравнительно невысокое содержание основных металлов в руде медно-порфировые месторождения обладают весьма крупными запасами металлов, благоприятными горнотехническими условиями для добычи (отработка карьерами), технологичностью для переработки (высокой извлекаемостью основных металлов и сопутствующих компонентов) и, соответственно, экономичностью для освоения и комплексного использования руд. В настоящее время из руд медно-порфировых месторождений добываются 50 % меди и молибдена, что в 2 раза превышает добычу меди из медистых песчаников и в 5 раз из медно-колчеданных руд. Поэтому нахождение любого проявления медно-порфировых руд должно представлять практический интерес и подлежит ревизионным обследова-

ниям и оценке перспектив, прежде всего по минералогическим и техноминералогическим параметрам. Из многочисленных проявлений меднопорфировых руд, выявленных в Жезказган-Улытауском рудном районе [3] к настоящему времени наиболее детально изучены рудопроявления Тойгыл (смешанный габброидно-гранитоидный) и Жаксы-Аиртау (гранитоидный). Эти объекты, прежде всего, распознаются по устойчивому парагенезису рудных минералов, представленных халькопиритом, молибденитом, борнитом, энаргитом, халькозином и пиритом. В подчиненном количестве встречаются сфалерит, галенит, магнетит. Формы минерализации: мелкая вкрапленность и редкие маломощные прожилки. В зонах окисления также развиты типичные парагенезисы минералов, представленные малахитом, азурином, окислами и гидроокислами железа и серией нерудных минералов [11]. Обнаружены также сопутствующие элементы, являющиеся типичными для руд меднопорфировых месторождений: Au, Ag, Se, Te, Bi, As. Таким образом изученные рудопроявления обнаруживают много сходных черт с эталонными месторождениями данного генетического типа [3, 11, 12], что свидетельствует об их потенциальной промышленной перспективности.

5. Проявления медных руд с золотом и серебром медно-колчеданного типа относятся к наиболее часто встречающимся среди нетрадиционных рудопроявлений меди Жезказган-Улытауского рудного района. К настоящему времени известно более 20 проявлений подобной сульфидной минерализации, пространственно и генетически связанные с метаморфическими породами докембрия, среди которых наиболее детально изучено и оценено с применением буровых работ Айгыржалское проявление медно-колчеданных руд с благородными металлами в Северном Улытау [13]. Оно приурочено к экзоконтакту Сабасалдытургайского гранитного массива палеозойского возраста с метаморфическими породами нижней серии Р-А, слагающими восточное крыло Улытауского антиклинория.

Сульфидное оруденение проявлено в виде прерывистых полос и зон в восточной экзоконтактовой части Сабасалдытургайского гранитоидного массива. Наиболее интенсивная минерализация наблюдается в зонах выделенных геофизиками повышенных магнитных аномалии, где поисковыми скважинами подсечены несколько линз сплошных сульфидных руд, которые прослежены до глубины 300 м. В пределах рудопроявления выделяются несколько таких зон минерализации, общее простирание которых совпадает с простиранием вмещающих пород. В целом в зонах развития сульфидной минерализации преобладает вкрапленный тип оруденения, а содержание сульфидов в рудах варьирует от 2 до 15 %, нередко достигает до 30—35 %. Кроме того, отмечаются тонкие, иногда и нитевидные прожилки сульфидов, которые чередуются со слоистостью и напластованием вмещающих пород. Наблюдается также тонкое импрегнирование сульфидами вмещающих пород. Ассоциации минералов в рудах: халькопирит, пирит, марказит, пирротин, галенит, сфалерит, арсенопирит; в зонах

окисления: ильменит, магнетит, гематит, гидроокислы железа — (все с примесью золота и серебра) и наличие тектонического контроля в локализации сульфидного оруденения — его приуроченность к местам пересечения разломов юго-западного и северо-западного направления, позволяют рассматривать данное рудопоявление как весьма перспективное — однотипное с промышленными медно-колчеданными месторождениями Урала, Карелии и Норвегии.

6. *Проявления медно-серебряных руд*, относящиеся, по предварительным данным, к генетическому типу «минерализованных зон» или типа «манто», локализованные в грубообломочных осадочных породах девонского стратиграфического уровня и ассоциирующие с серией даек основного состава также имеют значительное распространение в Жезказган-Улытауском рудном районе [4].

Основным, более изученным и наиболее перспективным представителем данного типа является *Алтынказганское проявление медно-серебряных руд*, которое приурочено к среднедевонским песчано-конгломератовым толщам, имеющим в районе широкое площадное распространение. Условия локализации и генезис данного типа оруденения, обнаруженного в разных регионах Казахстана, несмотря на неоднократное изучение его на протяжении многих лет оставалось не выясненным. Необходимо было выяснить, относится ли данное проявление к стратифицированным месторождениям меди типа медистых песчаников, либо оно относится к гидротермальным месторождениям типа рудных столбов или пологозалегающим эффузивно-осадочным эпигенно-метаморфогенным месторождениям типа «манто», широко распространенным на территориях стран Южной Америки, занимающие согласное и секущее положения по отношению к напластованию вмещающих пород. Результаты изучения этого объекта в виду ограниченности объема представляемого на форум материала будут изложены в другом докладе.

В заключении следует отметить, охарактеризованные выше нетрадиционные и полиметалльные рудопоявления медно-никелевых с платиноидами, медно-порфириновых, медно-колчеданных с благородными металлами, колчеданно-полиметаллических и медно-серебряных руд могут рассматриваться как потенциальная сырьевая база для действующего Жезказганского медькомбината и поэтому рекомендуются для детального комплексного изучения с опытно-промышленной разработкой.

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. *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.

4. *Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О., Альпиев Е. А.* Геологические и геотехнологические критерии оценки промышленных перспектив новых рудопоявлений цветных, благородных металлов и нерудного сырья Жезказган-Улытауского района как материалов для высоких технологии // Геоматериалы для высоких технологии...: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 137—141.

5. *Бейсеев О. Б., Кайрамбаев Б. А., Каунов А. Д., Жунусова К. Х.* Ультрамафиты, спилито-керато-фирры и совмещенное медно-никелевое и колчеданно-полиметаллическое оруденение Улытау-Арганатинского выступа докембрия // Металлогения Тянь-Шаня: Труды IX Всесоюзного совещания. Ташкент, 1979. С. 43—45.

6. *Горбунов Г. И.* Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М.: Недра, 1968.

7. *Старостин В. И., Сорохтин О. Г.* Рециклинговая модель происхождения сульфидных медно-никелевых с платиноидами месторождений Норильского типа // Известия секции наук о Земле РАЕН. Вып. 19. М. 2010. С. 5—9.

8. *Бейсеев О. Б., Казанцев М. М., Кантемиров М. Д.* Ресурсы и техноминералогические особенности окисленных силикатных кобальт-никелевых руд Казахстана как важные критерии для обоснования целесообразности промышленного освоения их месторождений // Сборник трудов аспирантов и магистрантов. Алматы: КазНТУ, 2004. С. 15—22

9. *Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О., Шакирова Г. С.* Продольноволокнистый хризотил-асбест — нетрадиционный вид асбестового сырья. // Горно-геологический журнал. 2006. № 2 (8). С. 3—14.

10. *Бейсеев О. Б.* Экспериментальное химико-минералогическое изучение хризотил-асбеста Ешкиольмесского месторождения с целью очистки и облагораживания // Экспериментальное исследование минералообразования. М.: Наука, 1971. С. 333—341.

11. *Бейсеев О. Б., Полетаев А. И., Кайрамбаев Б. А.* Особенности минералогического картирования медно-молибденового месторождения Актогай // Использование минералогических методов исследований при прогнозе, поисках и оценке месторождений полезных ископаемых. Алма-Ата: ОНТИ КазИМСа, 1981. Т. 1. С. 213—215.

12. *Попов В. С.* Геология и генезис медно- и молибден-порфириновых месторождений. М.: Наука, 1977. 203 с.

13. *Бейсеев О. Б., Жунусова К. Х., Мухамедрахимов Г. Х.* Минералогические особенности и перспективы Айгыржальского проявления медно-колчеданных руд в Северном Улытау // Труды научно-технической конференции «Материалы по геологии, минералогии, геохимии и технологии минерального сырья Казахстана». Алма-Ата: ОНТИ КазИМСа, 1975. С. 95—105.

ОСОБЕННОСТИ РЕТРОСПЕКТИВНОЙ ЭПР ДОЗИМЕТРИИ КВАРЦА, СВЯЗАННОЙ С РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫМИ АЛЮМИНИЕВЫМИ ЦЕНТРАМИ

А. Б. Брик¹, В. В. Радчук²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

² Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины, Киев
abrik@voliacable.com

Описаны механизм формирования и кинетика накопления радиационно-индуцированных парамагнитных центров в кварце, связанных с примесным алюминием. Исследованы образцы, содержащие разные концентрации алюминия замещающего кремний. Показано, что для исследованных образцов существуют ситуации, когда количество парамагнитных алюминиевых центров, которые продуцируются облучением, не зависит от концентрации примесного алюминия, а определяется только дозой облучения. Установлены требования, которые необходимы для реализации указанного универсального радиационного отклика кварца.

Ретроспективная дозиметрия позволяет решать широкий круг вопросов, связанных с восстановлением радиационной истории местности, технических объектов, а также человека [1]. Интерес к ретроспективной дозиметрии обусловлен все возрастающей ролью атомных электростанций в выработке электроэнергии, все более широким использованием радиоактивных элементов в науке и технике, а также возможными террористическими актами с использованием так называемых грязных бомб, содержащих радионуклиды. Ретроспективную реконструкцию дозовых нагрузок, как правило, проводят с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Одним из наиболее распространенных материалов, который используется для реконструкции дозовых нагрузок, является кварц (диоксид кремния SiO_2). Это обусловлено тем, что диоксид кремния входит в состав почв, строительных материалов и различных технических изделий.

Наиболее важную роль в формировании радиационного отклика кварца, определяемого с помощью ЭПР и ТСЛ, играют радиационно-стимулированные центры, связанные с примесными ионами Al^{3+} . Эти ионы изоморфно замещают в структуре кварца ионы Si^{4+} , которые формируют SiO_4 тетраэдры [1, 2]. Под влиянием радиационных воздействий примесные AlO_4 тетраэдры меняют свое зарядовое состояние и преобразуются в радиационно-стимулированные парамагнитные алюминиевые центры. Количество этих центров определяет интенсивность как сигналов ЭПР, так и пиков ТСЛ, с помощью которых производят реконструкцию дозовых нагрузок. Несмотря на большое количество выполненных исследований, многие вопросы в области ретроспективной дозиметрии остаются изученными недостаточно. Это относится к механизмам формирования и кинетике накопления радиационных центров и, в частности, к влиянию количества и состава примесей на формирование радиационного отклика кварца.

Целью данного сообщения являются описание механизма обнаруженного нами аномального эффекта, который проявляется в универсальности радиационного отклика кварца, а также выяснение критериев, при выполнении которых имеет место рассматриваемая универсальность [2].

Экспериментальные исследования выполнены на порошкообразных образцах кварца трех типов, которые обозначены цифрами 1–3. Образец 1 представлял собой природный дымчатый кварц, образец 2 — кварц, который был выделен из кирпичей, а образец 3 — синтетический кварц, полученный с помощью гидротермального синтеза. Концентрация алюминия в образце 3 была равна примерно 10^{17} см^{-3} . Соотношение концентраций алюминия в образцах 1, 2 и 3 приблизительно было равным 10 : 5 : 1. Перед облучением все образцы были подвергнуты отжигу в течение одного часа при температуре 700°C . Отжиг выполнялся для перевода всех дефектов структуры в непарамагнитное состояние. Облучение образцов проводилось с помощью рентгеновской трубки РУП-120 (напряжение антикатаода 100 кВ, ток 2 мА). Время облучения варьировалось от 5 до 120 мин. Доза облучения при максимальном времени экспозиции была равна примерно $5 \cdot 10^3$ Грей. Запись спектров ЭПР проводилась на спектрометре ERS-231 (Германия), который работает в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Частота модулирующего магнитного поля была равна 100 кГц, а мощность микроволнового поля примерно 5 мВт. Спектры ЭПР регистрировались при температуре кипения жидкого азота ($T = 77 \text{ K}$).

В отожженных, но не облученных образцах кварца сигналы ЭПР отсутствуют. Однако после облучения во всех образцах можно зарегистрировать сигналы ЭПР, обусловленные алюминиевыми $\text{Al}(\text{O}^-)$ центрами. Радиоспектроскопические характеристики $\text{Al}(\text{O}^-)$ центров, которые представляют собой дырочный O^- центр, связанный с примесным AlO_4 тетраэдром, приведены, например, в работах [1, 2]. Нами установлено, что при большом времени облучения ($t > 30$ мин) зависимости интенсивности сигналов ЭПР от времени облучения для разных образцов существенно не одинаковы. Различие интенсивностей сигналов ЭПР в образцах 1–3 обусловлено разной концентрацией примесных алюминиевых тетраэдров, которые под действием облучения переходят в парамагнитное состояние. При больших дозах облучения зависимости, достигают максимального значения (выходят на полку), при этом соотношение интенсивностей сигналов ЭПР в разных образцах пропорционально количеству примесного алюминия.

Вместе с тем на начальном участке дозовых зависимостей ($t < 20$ мин) радиационный отклик кварца, связанный с примесным алюминием, не зависит от количества примесного алюминия, а определяется только дозой облучения. Таким образом, для исследованных образцов кварца имеется область универсального (не зависящего от особенностей структуры, состава и количества примесей) радиационного отклика. Наличие области с универсальным радиационным откликом открывает большие возможности для повышения эффективности методов ретроспективной дозиметрии, а также является важным для многих других приложений метода ЭПР. Однако для успешного применения эффекта, необходимо выяснить его механизм, а также установить критерии, при выполнении которых имеет место указанный универсальный радиационный отклик.

Нами проведено теоретическое описание процессов накопления алюминиевых центров в кварце в рамках зонной модели твердых тел [2]. В этой модели рассчитан радиационный отклик кварца содержащего примеси алюминия. При этом мы исходили из того, что внешнее облучение генерирует электроны в свободной зоне и дырки в валентной зоне исследуемого образца. Затем электроны и дырки захватываются ловушками, расположенными в запрещенной зоне. Теоретически показано, что при выполнении определенных условий количество радиационно-индуцированных алюминиевых центров $Al(O^-)$ в кварце определяется дозой облучения и не зависит от концентрации примесного алюминия, а также от концентрации других электронно-дырочных ловушек. Эти условия сводятся к следующему. Первое условие — лишь небольшое количество предцентров алюминиевых центров перешло в парамагнитное состояние. Второе — количество электронных ловушек, которые захватили электрон, намного меньше общего количества электронных ловушек. Третье условие — процесс захвата электронов ловушками не связанными с алюминиевыми центрами намного более эффективен, чем ловушками, сформированными $Al(O^-)$ центрами. При выполнении этих условий радиационный отклик кварца является универсальным, т. е. для разных образцов с разной концентрацией примесного алюминия дозовые зависимости для алюминиевых центров совпадают.

Экспериментальные данные, подтверждают справедливость приведенных нами расчетов. Поскольку количество примесного алюминия в исследованных образцах не одинаково, то интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных алюминиевыми центрами, при больших дозах облучения в образцах 1—3 являются разными. Вместе с тем, на начальном участке дозовых зависимостей (до доз примерно равных $2 \cdot 10^2$ Грей) радиационный отклик для разных образцов является одинаковым.

Описанные выше результаты имеют большое значение для ретроспективной дозиметрии, поскольку позволяют пользоваться универсальной калибровочной кривой, что существенно упрощает процедуру реконструкции доз и делает ее более экспрессной. Описанные закономерности могут иметь место не только для кварца, но и для других материалов, в частности для эмали зубов, которая широко используется в ретроспективной ЭПР дозиметрии человека. Независимость интенсивности радиационно-индуцированных сигналов ЭПР от количества примесей, формирующих эти сигналы, имеет большое значение не только для ретроспективной дозиметрии, но и для многих других приложений метода ЭПР. В минералогии, физике, химии, биологии и других областях по интенсивностям радиационно-стимулированных сигналов ЭПР часто судят о количестве примесей, содержащихся в исследуемых объектах. Представленные выше результаты показывают, что такие ЭПР измерения могут приводить к существенным ошибкам, поскольку интенсивности сигналов ЭПР могут, во-первых, не зависеть от концентрации исследуемых примесей, а во-вторых, существенно зависеть от соотношения концентраций разного рода электронно-дырочных ловушек. Для правильных выводов, основанных на ЭПР радиационно-стимулированных сигналов, необходима информация о характеристиках как электронных, так и дырочных ловушек, имеющих в исследуемых образцах.

Литература

1. *Ikeya M.* New application of electron spin resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. Singapore: World Scientific, 1993. 500 p.
2. *Радчук В. В.* Аномальный радиационный отклик алюминиевых центров в кварце и ретроспективная ЭПР дозиметрия // Доклады НАН Украины, 2009. № 3. С. 99—104.

МАРГАНЦЕВЫЕ ГИГАНТЫ: МЕСТРОЖДЕНИЕ КАЛАХАРИ (ЮЖНАЯ АФРИКА). К ПРОБЛЕМЕ ЭВОЛЮЦИИ МАРГАНЦЕВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

И. М. Варенцов

Геологический институт РАН, Москва

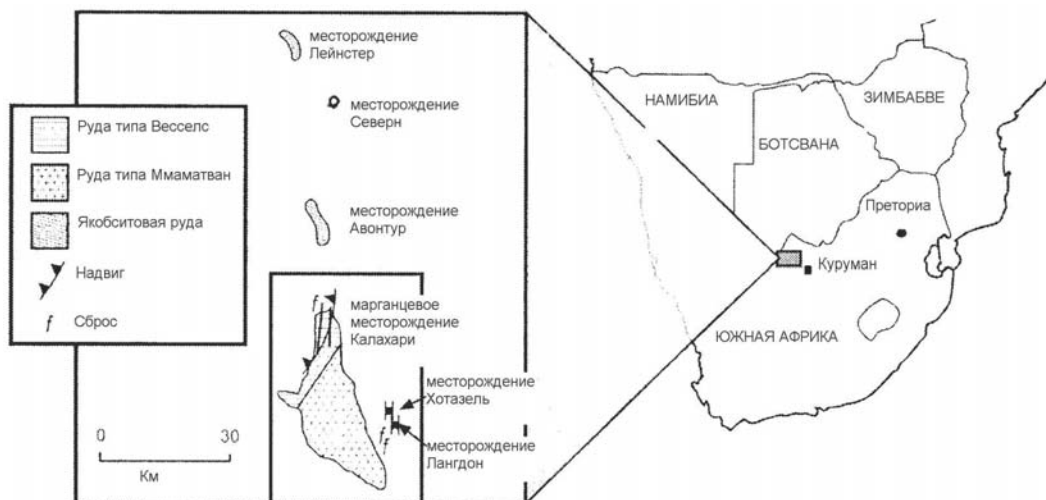
IMVarentsov@waren.msk.ru

При незначительных колебаниях оценок, даваемых разными авторами [1–5], в месторождениях суши, ассоциирующихся с осадочными породами докембрия, заключено 83.6 % мировых запасов марганцевых руд или в пересчете на металл ~ 5.2 млрд. тонн Mn. Из этого ~ 77 % запасов или 4 млрд. т запасов Mn приходится на палеопротерозойское (2.2 млрд лет) месторождение Калахари в Южной Африке. Запасы других месторождений докембрия в возрастном диапазоне: 3–0.6 млрд лет составляют 6.6 % мировых запасов; тогда как с фанерозойскими отложениями связано их ~ 16.4 %. Имеющиеся данные свидетельствуют, что грандиозные запасы, как убогих карбонатных, так и богатых оксидных Mn руд сосредоточены в докембрийских породах в интервале ~ 2.0–2.25 млрд лет при том, что за пределами этого интервала в докембрии не содержится сколько-нибудь значительных марганцевых месторождений. Задача настоящей работы состоит в том, чтобы охарактеризовать основные геологические факторы, определяющие геохимию и минералогические особенности экстремального Mn-рудообразования, проявившегося в столь ограниченном отрезке геологической истории.

Материалы и методы. Геологическое изучение месторождения Калахари и отбор представительных образцов Mn-руд происходили в сентябре 1993 года во время полевых экскурсий под руководством проф. Н. Дж. Бюкс (Геологический факультет университета в Йоханнесбурге) и заседаний Комиссии по марганцу Международной Ассоциации по Генезису Рудных Месторождений (IAGOD) и Проекта Международной Программы Геологической Корреляции. В настоящей публикации использована доступная иностранная литература по исследуемой проблеме. Учеными также некоторые результаты проведенных в

Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (В. И. Силаев и др.) минерало-геохимических исследований, включавших оптическую и сканирующую электронную микроскопию, высокоточную рентгеновскую дифрактометрию, рамановскую и мессбауэровскую спектроскопию, рентгенофлуоресцентный и рентгеноспектральный микрозондовый анализы, ICP-MS, термический анализ, газовую пирохроматографию, определение изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах, традиционный монокимический анализ. Прогресс в исследованиях такого рода имеет принципиальное значение для совершенствования теории марганцевого рудообразования [6].

Геология, минералогия и геохимия Mn-руд. В целом для докембрия не характерны крупные месторождения марганцевых руд. Однако в интервале разреза докембрийских пород 2.55–2.0 млрд лет заключены гигантские количества карбонатных относительно бедных марганцевых руд, послуживших впоследствии благоприятным субстратом для формирования весьма богатых оксидно-марганцевых руд в латеритных корах выветривания. В этой связи марганцевые месторождения в рассматриваемой провинции подразделяются на две группы: 1) Mn оксиды ± Mn карбонаты; 2) Mn карбонаты ± Mn оксиды (см. рисунок). Среди оксидов наиболее распространены являются браунит и нередко ему подчиненные гаусманнит и биксбиит. Ассоциация Mn карбонатов в большинстве случаев представлена Са-родохрозитом и кутнагоритом при небольшой примеси марганцовистого кальцита. При этом принято различать минеральные ассоциации диагенетических руд с Mn (II) и Mn (III), испытавших иногда низкие стадии метаморфизма, и оксигидроксидные руды с Mn (IV), вещество которых имеет гипергенное происхождение.



Локализация месторождения Калахари в Южной Африке [5]

Заслуживает пристального внимания и природа вмещающих и окружающих марганцеворудные образования черных глинистых сланцев и железистых силлицитов формации ПЖР.

В разрезе докембрия до рубежа ~ 3.25 млрд лет не известно сколь-нибудь значительных Mn месторождений, несмотря на широкое развитие формации ПЖР. Однако позже эта ситуация кардинально изменилась в связи с ураганным ростом концентрации кислорода в атмосфере (Великое Кислородное Событие — ВКС) вследствие изменения микробного метаболизма и прекращения количественно независимого изотопного фракционирования серы (КНИФС). Все это привело к громадному накоплению на рубеже 2.32 млрд лет осадочных концентраций марганца в оксидных и карбонатных фациях с образованием месторождения Калахари.

Последовательность образования формации ПЖР и Mn-рудных гигантов. В рассматриваемой провинции, несмотря на широкое распространение в архее и палеопротерозое формаций ПЖР, заметных накоплений Mn до рубежа ~ 3.25 млрд лет не выявляется. Подобное характерно и для формаций ПЖР внутриконтинентальных бассейнов Трансвааль—Хамерсли. Толчком к гигантскому накоплению марганца в седиментационных бассейнах послужил резкий рост концентрации атмосферного кислорода, начавшийся с рубежа 2.32 млрд лет вследствие изменения микробного метаболизма (появление фототрофных бактерий) и связанного с этим прекращения количественно независимого изотопного фракционирования изотопов серы (КНИФС). Если в пирите позднего архея отмечаются положительные значения КНИФС, свидетельствующие о восстановительных условиях, то в палеопротерозойских конкрециях пирит уже характеризуется отрицательными значениями этого параметра, что говорит об его образовании в ходе микробной сульфатредукции [13]. Кроме того, к раннему протерозою исчезли типичные для архея Mn-содержащие доломиты (< 3 % Mn).

После ВКС широкое развитие приобрели окисно-карбонатные Mn руды, характерные в частности для месторождения Калахари. Именно вследствие ВКС в последующие 300 млн лет истории Земли происходили контролируемые вариации $\delta^{34}\text{S}$ в диагенетическом пирите морских осадков, что отражает обогащение океанических вод сульфатами [9, 10]. Накопление сульфидов в результате редукции сульфатов привело к стратификации водной толщи мезопротерозойского океана. В этом бассейне анаэробные сульфидные глубинные воды характеризовались сравнительно низкими концентрациями железа, а выше располагающиеся сульфатные воды не благоприятствовали осаждению формации ПЖР.

Формирование ПЖР (поздний архей—палеопротерозой) происходило в результате накопления Fe(II) и Mn(II) поступающих в еще анаэробный (сульфидный) океан в результате подводной гидротермальной деятельности и в меньшей мере в результате сноса в море продуктов аноксидных кор выветривания. В целом, образование ПЖР происходило во время максимальных трансгрессий, нередко совпадающих с

ледниковыми событиями [14]. Глубинные богатые Fe(II) и Mn(II) воды посредством апвеллинга привносили в относительно аэрируемые мелководные, шельфовые бассейны колоссальные массы этих металлов, где они отлагались в форме окисных соединений. О значительной роли гидротермального источника рудных металлов можно судить по пропорциям между некоторыми лантаноидами.

Установлено, что в формациях ПЖР величины Eu-аномалии и/или отношения $(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ прямо коррелируются с гидротермальной активностью, заметно уменьшаясь в направлении от архея к протерозою, соответствуя их тренду в воде синхронных морей и океана [10]. Например, для ПЖР в месторождении Исуа, Зап. Гренландия, 3.8 млрд лет величина $(\text{Eu}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ составляет 2.97; на руднике Бромсток, Зимбабве, ≥ 2.7 млрд лет — 2.53; в месторождении Грикватаун, Южная Африка, ≥ 2.3 млрд лет — 1.14. В современных гидrogenных Fe-Mn оксигидроксидных корках Тихого океана эта величина составляет всего 0.72. Таким образом, проведенное сопоставление приводит к выводу о том, что в океанах докембрия доминировали гидротермальные источники Fe и Mn.

Важная роль в процессе разделения Fe и Mn принадлежала процессу редукции сульфат иона и осаждению железа в форме пирита. В палеопротерозойском океане марганец и железо находились в растворенной форме [8]. Но обстановка не благоприятствовала осаждению Fe(II) в составе пирита из-за дефицита сульфидной серы. При этом поведение растворенных форм железа и марганца в бассейне контролировалось преимущественно физико-химическими факторами (pH, Eh) и прочностью комплексных соединений. Подобные выводы следуют из распределения изотопов $^{89}/^{95}\text{Mo}$ в интервале докембрийского разреза от ~ 2.5 млрд лет до рубежа ВКС [12].

Формирование Mn руд в период до ВКС (поздний архей—палеопротерозой). Наиболее древние окисные фации формации ПЖР (3.8 млрд лет) известны в месторождении Исуа, Зап. Гренландия. Их образование детерминировано значительным поступлением свободного кислорода вследствие жизнедеятельности фототрофных бактерий. Образование сидеритовых фаций в рамках той же формации обусловлено восстановлением Fe(III) органическим веществом [4, 7]. Поскольку окисление марганца в отсутствие анаэробных Mn-окисляющих бактерий могло происходить только неорганическим путем в последовательности $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$, степень проявления марганцевых минералов может пролить свет и на вопрос о количестве свободного кислорода в земной атмосфере в период до ВКС. Это вытекает из того факта, что неорганическое окисление марганца требует более высоких концентраций кислорода, чем окисление железа.

Как известно, в разрезах докембрия до рубежа ВКС выявлены Mn-накопления только в форме карбонатных конкреций, заключенных в карбонатные глинистые сланцы, входящие в состав формации ПЖР (мезархейская Железорудная Группа в Индии). Это говорит о низком окислительном потенциале соответствующих обстановок минералообразования. Более

того, судя по отрицательным значениям $\delta^{13}\text{C}$ в Mn-карбонатах из неoarхейского Садурского кристаллосланцевого пояса, образование этих минералов могло произойти в результате восстановления Mn (IV) бактериальным углеродом в ходе диагенетического роста конкреций. Близкие по составу диагенетические конкреции с дефицитом ^{13}C в карбонатах встречаются в магнетитовом аргиллите из мезархейской толщи Витватерсранд-Мозан в Южной Африке.

Приведенные данные о марганцевых карбонатных накоплениях подкрепляют вывод, сделанный на основе изучения формаций ПЖР, о том, что в период до ВКС поступление свободного кислорода в атмосферу происходило незначительно и только вследствие деятельности хемосинтетических бактерий в поверхностных слоях морской воды [12]. Эти же данные свидетельствуют о том, что состояние марганца в среде рудообразования в это время в основном определялось деятельностью марганцевосстанавливающих бактерий (Mn дыхание).

Таким образом, в архее-палеопротерозое разделение марганца и железа обуславливалось восстановленным состоянием первого и селективным окислением второго. Вместе с тем следует отметить, что в палеопротерозойском (1850 млн лет) месторождении Азуль (Бразилия) марганцевые карбонаты в сланцах развиты в ассоциации с пиритом. Это указывает на то, что разделение железа и марганца в позднем архее могло происходить и в аноксидных условиях в результате сульфатредукции.

Формирование Mn-рудных гигантов после ВКС (палеопротерозой). В рассматриваемом геохронологическом интервале главное место в рудообразовании принадлежит месторождению Калахари. Этот уникальный объект сформировался после завершения крупного ледникового события Макганиен (Makganyen Glacial Event), когда произошло освобождение огромных объемов кислорода вследствие расцвета кислородпроизводящих фототрофных микроорганизмов [14]. Кроме того, имеются данные [4], что калахарские руды за пределами Капваальского кратона перемежаются с вулканогенными породами. Последнее, возможно, свидетельствует о привносе Mn в рудообразующий бассейн гидротермальными растворами. Необходимо также отметить, что месторождение Калахари формировалось спустя 100 млн лет после ВКС, что предопределило насыщение среды рудообразования кислородом.

В подобной обстановке образовались и Mn-оксидные руды на месторождениях Постмасбург (Южная Африка) и Вуди-Вуди (Австралия), приуроченных к карстовым полостям, возникшим в результате латеритного выветривания в условиях тропического климата. Относительно богатые карбонатные Mn-руды Биримской формации на месторождение Нзута (Гана) также формировались после ВКС, но в толще черных углеродистых сланцев, чем объясняются отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$. В этом случае разделение Mn и Fe было обусловлено сосредоточением последнего в пирите в краевом аноксидном бассейне, фиксирующем максимум трансгрессии.

Палеопротерозойское онколитовое марганцевое

месторождение Бронкхорстфонтейн (Южная Африка) примечательно своими текстурными особенностями, отражающими особенности микробиологического осаждения марганца в форме браунита при отсутствии Mn-карбонатов. Для таких руд характерны положительная цериевая аномалия и перемежаемость с палеопротерозойскими красноцветными отложениями, что может быть истолковано как следствие сильной оксигенизации системы атмосфера—мелководный океан. Интересно подчеркнуть, что Mn онколитовые руды на месторождении Бронкхорстфонтейн коррелируются с главными оолитовыми железорудными формациями района Озера Верхнего, Канада.

Формирование мезопротерозойских Mn месторождений. В этом хронологическом интервале аккумуляровались морские осадочные толщи Группы Пенганга (Индия) с маломощными пачками гематитовых ПЖР и пластом Mn карбонатов, ассоциирующихся с пиритом, нередко гематитом. Для Mn карбонатов типичны значительная положительная Se аномалия, отрицательные величины $\delta^{13}\text{C}$ и распределение лантаноидов, свойственное современному океану. Все это может быть интерпретировано как свидетельство постепенной оксигенизации глубинных океанских вод. Последнее подтверждается присутствием в неопротерозойских (1.2–1.5 млрд лет) формациях ПЖР группы Бушменленд (Южная Африка) обогащенных Mn оксидных фаций

Формирование неопротерозойских Mn месторождений. Характерным примером Mn-рудных образований этого возраста является месторождение Стуртиан Урукум (Бразилия), в котором Mn слои ассоциируются с богатыми гематитовыми рудами формации ПЖР. Накопление формации ПЖР в этот период происходило синхронно с оледенением. Mn руды, залегающие в основании трансгрессивной осадочной толщи и представляющие собой браунитовый лютит, отлагались в весьма мелководном до параличического морском бассейне.

Анализ показывает, что в осадочных породах докембрия заключена подавляющая часть мировых запасов марганцевых руд, которая почти вся сосредоточена в одном — раннепротерозоем Калахарском месторождении с возрастом 2.2 млрд лет. Mn-руды в этом месторождении залегают стратиформно на палеопротерозойской формации Хотазель Трансваальской Супергруппы, сложной железисто-силицистыми ритмитами с возрастом 2.6–2.0 млрд лет. Широкое распространение гигантских накоплений Mn руд в осадочных бассейнах было обусловлено резким возрастанием концентрации атмосферного кислорода, начиная с рубежа 2.32 млрд лет вследствие изменения микробного метаболизма. Главные запасы рудного марганца связаны с тремя базальными слоями браунитового лютита (аргиллита), общей мощностью 49 м, характеризующегося признаками гипергенных и гидротермальных изменений. Формирование Mn руд происходило во время максимальных трансгрессий, сопровождавшихся притоком в анаэробный океан придонных гидротермальных растворов, обогащенных Fe(II) и Mn (II).

Автор признателен проф. Н. Дж. Бюксу (Геологи-

ческий факультет университета, Йоханнесбург) за предоставленную возможность отбора образцов и обсуждение результатов исследований.

Литература

1. USGS Mineral Commodity Surveys, January 2009: <http://minerals.usgs.gov/>.
2. Varentsov I. M. Manganese ores of supergene zone: Geochemistry of formation. Dordrecht et al., Kluwer Academic Publishers. 1996. 342 p.
3. Laznicka H. Manganese deposits in the global lithogenic system: quantitative approach // Ore Geology Reviews, 1992. V. 7. P. 279–356.
4. Beukes N. J., Gutzmer J. Precambrian manganese deposits: geological setting, metallogenesis and palaeoenvironmental implications // Polgabri, M. (ed.), Manganese in the twenty-first century. Short Course. Abstract Volume. Veszprém. Hungary, 2009. P. 7–18.
5. Beukes N. J., Gutzmer, J. The giant Kalahari manganese field, South Africa. // Polgabri, M. (ed.), Manganese in the twenty-first century. Short Course. Abstract Volume. Veszprém. Hungary, 2009. P. 19–28.
6. Варенцов И. М. Главные современные проблемы геологии и геохимии марганца // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. № 5. С. 2–6.
7. Beukes N. J. Palaeoenvironmental setting of iron formations in the depositional basin of the Transvaal Supergroup, South Africa // Trendal A. F., Morris R. C. (eds.). Iron formations, facts and problems. Amsterdam et al., Elsevier, 1983. P. 131–209.
8. Beukes N. J., Klein C., Kaufman A. J., Hayes J. M. Carbonate petrography, kerogen distribution and carbon and oxygen isotope variation in an early Proterozoic

transition from limestones to iron formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa // Economic Geology, 1990. V. 85. P. 663–690.

9. Holland H. D. The oceans: A possible source of iron in iron formations // Economic Geology, 1973. V. 68. P. 1169–172.
10. Cameron E. M. Sulphate and sulphate reduction in early Proterozoic oceans // Nature, 1982. V. 296. P. 145–148.
11. Cameron E. M. Genesis of Proterozoic iron-formation: Sulphur isotopic evidence // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993. Vol. 47. P. 1069–1074.
12. Bau M., Möller P. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993. Vol. 57. P. 2239–2249.
13. Duan Y., Anbar A.D., Arnold G.L. et al. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010. V. 74. №. 23. P. 6655–6658.
14. Partridge M. A., Golding S. D., Baublis K. A., Young E. Pyrite paragenesis and multiple sulfur isotope distribution in late Archean and early Proterozoic Hamersley Basin sediments // Earth and Planetary Science Letters, 2008. V. 272. № 1–2. P. 41–49.
15. Klein C., Beukes N. J. Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada // Economic Geology, 1993. V. 88. P. 542–565.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ МАРГАНЦЕРУДНЫХ ГИГАНТОВ, КАЛАХАРИ (ЮЖНАЯ АФРИКА): К ПРОБЛЕМЕ ГЕНЕЗИСА Mn-РУД

И. М. Варенцов¹, В. И. Силаев², Ю. С. Симакова², В. Н. Филиппов²

¹Геологический институт РАН, Москва; IMVarentsov@waren.msk.ru

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

Запасы высококачественных марганцевых руд на докембрийском месторождении (рудном поле) Калахари (МК) составляют примерно 4 млрд т или 80 % мировых ресурсов промышленных марганцевых руд [1–3]. Для отечественных геологов изучение геологии, минералогии и геохимии этого месторождения представляет громадный интерес, поскольку это позволяет осветить главные факторы, обеспечившие уникальное накопление марганца в седиментационно-диагенетических условиях и в геологической связи с формацией полосчатых железных руд, встречающейся и в России. Полевое изучение МК и отбор представительных образцов Mn руд происходили в сентябре 1993 года во время полевых экскурсий и заседаний Комиссии по Марганцу Международной Ассоциации по Генезису

Рудных Месторождений (IAGOD) и работы над Проектом Международной Программы Геологической Корреляции, проводимой под руководством проф. Н. Дж. Бюкса (Геологический факультет университета в Йоханнесбурге). При подготовке доклада была использована зарубежная литература по исследуемой проблеме. Минералого-геохимическое изучение железных и марганцевых руд было осуществлено в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН с использованием методов оптической и сканирующей электронной микроскопии, высокоточной рентгеновской дифрактометрии, рамановской и мёссбауэровской спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального микрозондового анализа, ICP-MS, термографии, газовой пирохроматографии, определения

изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах, традиционного монокристаллического анализа.

Марганцевые руды месторождения Калахари, а также несколько меньших месторождений Хотазель и Лонгдон (Hotazel and Longdon deposits) залегают стратиформно, будучи приуроченными к пяти эрозионным останцам палеопротерозойской формации Хотазель (Hotazel Formation), входящей в состав Трансваальской Супергруппы (Transvaal Supergroup). Из пяти упомянутых останцов лишь территория МК с размерами 15×35 км, представляет промышленный интерес [4–6]. К формации Хотазель отнесена толща полосчатых железных руд (ПЖР), характерных для месторождений типа Верхнего Озера в Канаде. К этому же типу относится и месторождение Хамерсли в Австралия с грандиозными запасами железных руд.

ПЖР представляют собой железисто-силицитовые ритмиты мощностью до нескольких сотен метров и латеральным распространением на многие тысячи км², образовавшиеся осадочным путем в интракратонных морских бассейнах Гриквалэнд Вест и Трансвааль, заложившихся на Капваальском архейском кратоне. Возраст ПЖР определяется интервалом 2.6–2.0 млрд лет, на который приходится важнейший этап геологического развития, обусловленный появлением в атмосфере и гидросфере значительных концентраций свободного кислорода (ВКС – Великое Кислородное Событие, случившееся на рубеже 2.32 млрд лет вследствие скачкообразного изменения микробного метаболизма). Именно с толщей ПЖР ассоциируется марганцеворудная формация Хотазель, в состав которой входят три протяженных рудных пласта. Считается, что марганцевое оруденение здесь имеет седиментационно-диагенетическое происхождение (сложено минералами Mn^{2+} – Mn^{3+} – кутнагоритом, марганцовистым кальцитом, браунитом, биксбиитом), будучи лишь ло-

кально затронуто метаморфизмом, не превышающим уровня зеленосланцевой фации. Ассоциацию минералов Mn^{4+} на рассматриваемом месторождении относят к продуктам более позднего гидротермального и гипергенного изменения. В эту ассоциацию включают тодорокит, пиролюзит, манжириит, криптомелан. Каждый пласт отражает закономерную и латерально выдержанную последовательность смены оруденелых пород в направлении от осевой плоскости к подошве и кровле: гематитовый лютит (аргиллит) → яkobситовый лютит → браунитовый лютит. Главные запасы марганцевых руд сосредоточены в нижних слоях браунитового лютита мощностью до 49 м. Базальные железорудные пачки, включенные в формацию Хотазель, определяются как джеспилиты с прослоями гиалокластитов и базальтоидных вулканитов. Они согласно залегают на андезибазальтах формации Онжелук (Onjeluk Formation).

Многие рудные пласты содержат овоиды и пропластки карбонатов. Для таких пластов типична выдержанная седиментационная слоистость и диагенетическая неоднородность распределения овоидов, линз и тонких горизонтов марганцовистого кальцита и кутнагорита. Отмечаются также конкрециевидные скопления гаусманнита и биксбиита. Над верхней частью рудных пластов располагаются сидеритовые лютиты, карбонатные склоновые брекчии, песчаники, эвапоритовые доломиты и известняки формации Муридрааи (Mooridraai Formation).

Проведенные нами СЭМ-исследования подтвердили выводы о седиментационно-диагенетическом происхождении текстур как в железисто-силицитовых ритмитах, так и в марганцевых рудах. Первые характеризуются тонким чередованием слойков, сложенных гематитом и кварцем, иногда волнистых из-за диагенетических конвективных деформаций (рис. 1, а).

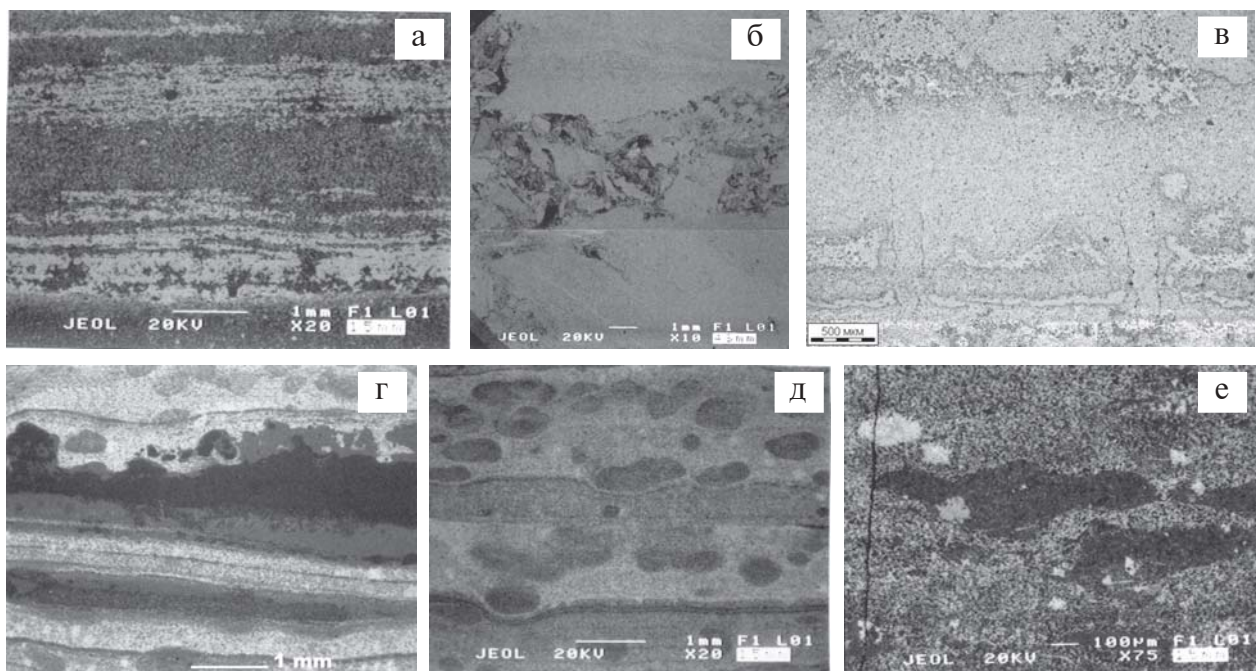


Рис. 1. Характерные седиментационно-диагенетические текстуры железистых (а, б) и марганцевых (в–е) руд с месторождения Калахари. 1 — первичная седиментационная слоистость; 2 — микрогоризонт интракластов; в, г — конвективные нарушения первичной слоистости; д, е — то же на участках, обогащенных карбонатными овоидами. СЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов (а, б, г–е) и оптическое изображение в режиме отражения (в)

Весьма показательно, что в некоторых образцах обнаруживаются микрогоризонты интракластов, что свидетельствует о сравнительно мелководных условиях седиментации с периодическим осушением и дезинтеграцией слабо литифицированных осадков (рис. 1, б). Еще более интересны текстуры железомарганцевых и марганцевых руд. Эти образования характеризуются весьма многочисленными и разнообразными конвективными деформациями (рис. 1, в–е), образующимися, как известно, только в диагенезе.

Анализ доступной научной литературы показывает, что, несмотря на весьма длительный период исследований месторождения Калахари, уровень его минералогического изучения остается относительно низким. Достаточно сказать, что в результате проведенных нами в последнее время исследований в составе этого месторождения выявлено более 50 минеральных видов и разновидностей, что раза в три превышает число ранее отмечавшихся здесь минералов [7]. Судя по результатам наших исследований железистые, железомарганцевые и марганцевые руды характеризуются весьма тонким срастанием минералов, не обнаруживающих явных признаков одновременности (рис. 2), но при этом существенно дифференцирующихся по типам руд. Так, полосчатые желез-

ные руды характеризуются наименьшим минеральным разнообразием и практически полным отсутствием марганцевых и существенно марганецсодержащих минералов (см. таблицу). В железомарганцевых рудах содержание минералов скачкообразно возрастает, прежде всего, за счет марганцевых минералов, среди которых преобладают биксбиит, минералы ряда якобит-ивакиит, браунит, литиофорит. Переход к собственно марганцевым рудам сопровождается еще одним скачкообразным возрастанием числа минералов и, кроме того, значительным увеличением их разнообразия и сложности. В этих рудах на первое место выходят оксигидроксиды марганца, представляющие все структурные типы (в направлении от наиболее к менее распространенным) – туннельный (криптомелан, тодорокит, пиролюзит, голландит, литиофорит), слоистый (вернадит, бёрнессит, асболоан), цепной (манганит).

Оценивая весь ряд железных, железомарганцевых и марганцевых руд, мы приходим к выводу о реализации его рамках пусть не контрастной, но хорошо воспроизводимой от образца к образцу последовательности образования рудных минералов. Наиболее ранним в рамках упомянутой последовательности является гематит в ПЖР, практически не содержащий

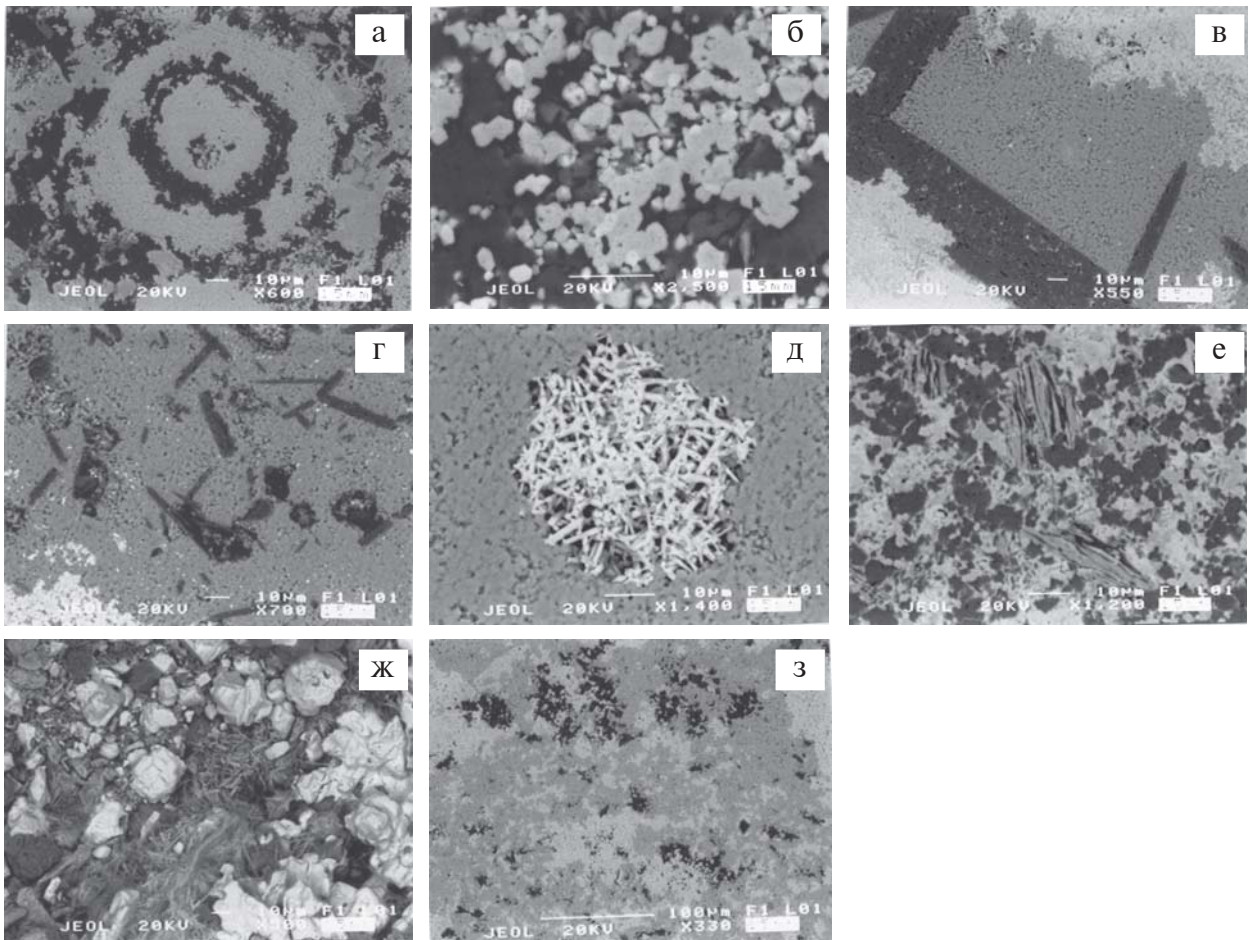


Рис. 2. Важнейшие минералы в марганцевых рудах месторождения Калахари: а — микроконкреции биксбиита (белое) на фоне браунит (серое)-карбонатного (черное) агрегата; б — браунит (серое) и марганцовистый гематит (белое) в карбонатном (черное) матриксе; в — вращение литиофорита (серое) в диаспор (черное), светлые фазы, развивающиеся по литиофориту — криптомелан и пиролюзит; г — включения диаспора (черное) в литиофорите; д — криптомелан (белое) в литиофорите; е — трещиноватые зерна вернадита в агрегате браунита (серое) и пиролюзита (белое); ж — барит (белое) в срастании с криптомеланом (темно-серое); з — срастание пиролюзита (белое) с мангансиликатами (серое) и серпентиноподобным минералом (черное)

Минералы, достоверно установленные и исследованные авторами в рудах месторождения Калахари

Полосчатые железные руды	Железомарганцевые руды	Марганцевые руды
<p>1. Кварц</p> <p>2. Гематит</p> <p>3. Гётит, α-FeO(OH)</p> <p>4. Ксенотим, Y[PO₄]</p> <p>5. Титанит</p> <p>6. Алломселадонит, KAlFe₃[Si₄O₁₀](OH,F)₂</p> <p>7. Циркон (HfO₂=0–2 мас. %)</p>	<p>1. Кварц</p> <p>2. Апатит</p> <p>3. Барит, BaSO₄ (SrO = до 1 %)</p> <p>4. Висмутит, (Fe₃Mn)₂O₃ (MnO до 12 мас. %)</p> <p>5. Браунит, (Mn_{0,01}Fe_{0,99})(OH)₂ (MnO до 0,16 мас. %)</p> <p>6. Гематит марганцесодержащий</p> <p>7. Диаспор, (0,64–1)AlO(OH)·(0–0,36)FeO(OH)·(0–0,06)MnO(OH)</p> <p>8. Ивакит, (Mn_{0,95–1}Zn_{0–0,05})(Mn_{0,08–0,58}Fe_{1,42–1,92})₂O₄</p> <p>9. Ильменит марганцовистый, (Fe, Mn)TiO₃</p> <p>10. Канонит, (Mn, Al)AlSiO₅</p> <p>11. Канонит, (Mn, Mg)₂[Si₂O₆]</p> <p>12. Криптомелан, K(Mn⁴⁺Mn²⁺)₈O₁₆</p> <p>13. Криптомелан Ва-содержащий, (K_{1–2x}Ba_x)(Mn⁴⁺Mn²⁺)₈O₁₆</p> <p>14. Лепидокрокит, γ-Fe(OH)</p> <p>15. Литиофорит, (Al_{0,49–0,79}Fe_{0,01–0,30}Mg_{0–0,09}Mn_{0,49–0,09})₂(OH)₂</p> <p>16. Парагонит NaAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂</p> <p>17. Пирролозит, MnO₂</p> <p>18. Родохрозит, MnCO₃</p> <p>19. Романешит (Ba, Mn²⁺)₃Mn₃O₁₆(OH)₆ nH₂O (BaO до 8,42 мас. %)</p> <p>20. Рутил</p> <p>21, 22. К-Ва слюды: (Ba, K)Al_{1–2}[AlSi₃O₁₀](OH)₂ (Ba, K)(Al, Mn, Fe)_{2–3}[Al_{1–2}Si_{2–3}O₁₀](OH)₂</p> <p>23. Ставролит</p> <p>24. Феррипрофилит, Fe³⁺₂[Si₄O₁₀](OH)₂</p> <p>25. Ягоит, Pb₃Fe³⁺[Si₄O₁₂](Cl, OH)</p> <p>26. Якобит, Mn(Mn_{0,02}Fe_{1,98})₂O₄</p>	<p>1. Кварц</p> <p>2. Апатит, Ca₁₀[P₆O₂₄](F, OH)₂</p> <p>3. Апатит Mn-содержащий, (Ca, Mn)₁₀[P₆O₂₄](F, OH)₂ (MnO до 11 %)</p> <p>4. Апатит As-содержащий, Ca₁₀[(P, As)₆O₂₄](F, OH)₂</p> <p>5. Асболан никелевый</p> <p>6. Барит, BaSO₄</p> <p>7. Бёрнесит, (Mn³⁺, Na, Ca)Mn⁴⁺(O, OH)₁₄·3H₂O</p> <p>8. Висмутит, (Fe_{1,82–1,58}Mn_{0,42–1,10})₂O₃</p> <p>9. Браунит, (Mn_{3,04–6,57}Fe_{0,20–0,51}Al_{0–0,24}Mg_{0–0,35}Ca_{0,17–0,83}Ba_{0–0,057})₆8S-7,1₂SiO₁₂</p> <p>10. Вернадит, MnO₂(Mn⁴⁺, Fe³⁺, Ca, Na, Ba, Al, Si)(O, OH)₂ nH₂O</p> <p>11. Гематит марганцовистый, (Fe_{0,90–1,94}Mn_{0,06–0,18})₂O₃</p> <p>12. Гаусманнит, Mn²⁺Mn³⁺₂O₄</p> <p>13. Гётит, α-FeO(OH)</p> <p>14. Голландит, Ba(Mn⁴⁺Mn³⁺)₈(O, OH)₁₆</p> <p>15. Диаспор Fe-содержащий, (Fe/Al = 0,32–0,54)</p> <p>16. Кальцит марганцовистый, (Ca_{0,86–0,98}Mn_{0,03–0,11}Mg_{0–0,04}Fe_{0–0,01})CO₃</p> <p>17. Канонит, (Mn, Mg)₂[Si₂O₆]</p> <p>18. Криптомелан, K(Mn⁴⁺Mn³⁺)₈O₁₆</p> <p>19. Криптомелан Ва-содержащий, (K_{1–2x}Ba_x)(Mn⁴⁺Mn²⁺)₈O₁₆ (BaO=5–16 %)</p> <p>20. Манганоломит, Ca(Mg_{0,56–0,76}Mn_{0,24–0,44})[CO₃]₂</p> <p>21. Партрелжит, (Mn_{1,60}Fe_{0,40})₂O₃</p> <p>22. Пирролозит, MnO₂</p> <p>23. Родохрозит, (Mn_{0,91–0,93}Mg_{0,03–0,04}Fe_{0–0,02}Ca_{0–0,03})CO₃</p> <p>24. Рутил</p> <p>25. Серпентиноподобный минерал</p> <p>26. Титанит Mn-содержащий, (Ca, Mn)TiSiO₅</p> <p>27. Тодорокит, (K, Ca, Mn²⁺)(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₆O₁₂</p> <p>28. Феррипрофилит, Fe³⁺₂[Si₄O₁₀](OH)₂</p> <p>29. Франклинит, (Zn, Mn, Fe)(Fe, Mn)₂O₄</p> <p>30. Хлориты Mn-содержащие и манганхлориты, (Mg, Mn, Fe)₅Al[AlSi₃O₁₀](OH)₈ (MnO = до 26 %)</p> <p>31. Якобит, (Mn_{0,97}Fe_{0,03})Fe₂O₄</p> <p>32. Аллеганит, Mn₆[Si₄O₁₆](OH)₂</p> <p>33. Бёмелит, Mn₈[Si₆O₁₅](OH)₁₀</p> <p>34. Карнолит, (Mn, Mg)₆Al₈[Si₄O₁₀](OH)₈</p> <p>35. Нуванингит, Mn₂[Si₃O₃](OH)₂·H₂O</p> <p>36. Пироксманнит, Mn[SiO₃]</p> <p>37. Сонолит, Mn₉[Si₄O₁₆](OH)₂</p>

Примечание. Жирным шрифтом выделены названия минералов, впервые выявленные в рудах исследованного месторождения

марганца. Следующими по времени образования рудными минералами выступают марганцевые карбонаты, биксбиит, якобит-икакиит, браунит, литиофрит. Наиболее позднюю группу минералов образуют марганцевые оксигидроксиды и силикаты марганца.

Полученные нами данные подтверждают выводы об образовании ПЖР в условиях анаэробного (сульфидного) океана и вследствие подводной гидротермальной активности [8–12]. Позже, в период 2.2–1.9 млрд. лет в результате резкого возрастания концентрации свободного кислорода в атмосфере (с 1 до 15 %) осадкообразование кардинально изменилось в сторону аномального накопления оксидных форм марганца. Именно на этом хронологическом рубеже и сформировались гигантские массы марганцевых руд, представленные месторождением Калахари. Вместе с этим продолжались накопления и ПЖР, синхронизирующиеся с периодами максимальных трансгрессий, нередко совпадающих с ледниковыми событиями [13]. Можно предположить, что в ходе таких трансгрессий глубинные воды, обогащенные Fe(II) и Mn(II), благодаря апвеллингу, поступали в аэрируемые мелководные, шельфовые бассейны, где и формировались уникальные концентрации оксидных железомарганцевых и марганцевых соединений.

Литература

1. USGS Mineral Commodity Surveys, January 2009 // <http://minerals.usgs.gov/>.
2. *Varentsov I. M.* Manganese ores of supergene zone: Geochemistry of formation. Dordrecht et al. Kluwer Academic Publishers, 1996. 342 pp.
3. *Laznicka H.* Manganese deposits in the global lithogenic system: quantitative approach // *Ore Geology Reviews*, 1992. V. 7. P. 279–356.
4. *Beukes N. J., Gutzmer J.* Precambrian manganese deposits: geological setting, metallogenesis and palaeoenvironmental implications // *Polgári, M. (ed.)*, Manganese in the twenty-first century. Short Course. Abstract Volume. Veszprém. Hungary, 2009. P. 7–18.
5. *Beukes N. J., Gutzmer J.* The giant Kalahari manganese field, South Africa // *Polgári M. (ed.)*, Manganese in the twenty-first century. Short Course. Abstract Volume. Veszprém. Hungary, 2009. P. 19–28.
6. *Beukes N. J.* Palaeoenvironmental setting of iron formations in the depositional basin of the Transvaal Supergroup, South Africa // *Trendal, A. F., Morris, R. C. (eds.)*. Iron formations, facts and problems. Amsterdam et al., Elsevier, 1983. P. 131–209.
7. *Van Staden A.* Characterization of the lowermost manganese ore bed of the Hotazel Formation, Gloria Mine, Northern Cape Province. 2002, February. Rand Afrikaans University. Johannesburg. South Africa. 166 p.
8. *Beukes N. J., Klein C., Kaufman A. J., Hayes J. M.* Carbonate petrography, kerogen distribution and carbon and oxygen isotope variation in an early Proterozoic transition from limestones to iron formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa // *Economic Geology*, 1990. V. 85. P. 663–690.
9. *Holland H. D., Beukes N. J.* A paleowathering profile from Griqualand West, South Africa: Evidence for dramatic rise in atmospheric oxygen between 2.2 and 1.9 BYBP // *American Journal of Science*, 1990. V. 290-A. P. 1–34.
10. *Cameron E. M.* Sulphate and sulphate reduction in early Proterozoic oceans // *Nature*, 1982. V. 296. P. 145–148.
11. *Cameron E. M.* Genesis of Proterozoic iron-formation: Sulphur isotopic evidence // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993. V. 47. P. 1069–1074.
12. *Partridge M. A., Golding S. D., Baublis K. A., Young E.* Pyrite paragenesis and multiple sulfur isotope distribution in late Archean and early Proterozoic Hamersley Basin sediments // *Earth and Planetary Science Letters*, 2008. V. 272. № 1–2. P. 41–49.
13. *Klein C., Beukes N. J.* Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada // *Economic Geology*, 1993. V. 88. P. 542–565.

ДЕМАНТОИД ИЗ ПОРОД ОФИОЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ АРМЕНИИ

Р. Г. Геворкян, М. Р. Геворкян

Ереванский государственный университет, Ереван

rgev@ysu.am

Породы офиолитовой ассоциации в пределах Присеванского пояса Армении характеризуются большим формационным разнообразием, связанным с различиями в источниках, уровнях зарождения, механизмами эволюции расплавов и их последующего метаморфизма [1].

В офиолитовой ассоциации Армении гранаты известны давно и представлены альмандином, демантоидом, андрадитом и уваровитом, т. е. развиты кальциево-железисто-хромистые разновидности. Среди них особое место занимает зеленый демантоид [2]. Демантоид обнаружен в аподунитовых и апогарцбургитовых серпентинитах Джил-Сатанахачского ма-

фит-ультрамафитового массива как аксессуарный минерал.

Известное **Даранакское (Даринское) месторождение** демантоида расположено в 1.5 км от северной окраины с. Даранак (Дара) в левом борту одноименной реки среди магнетитизированных и серпентинизированных дунитов, содержащих прожилки голубого асбеста мощностью до 8 см и протяженностью 5 м. Демантоид желто-зеленый в конусовидных зернах размером до 5–8 мм, невысокой прозрачности (замутнен), содержится только в голубом асбесте со спорадической концентрацией, местами доходящей до 10 %. Гнезда размером 8–12 см, содержащие до 7 г/т.

Вмещающими являются интенсивно серпентинизированные дуниты, которые отличаются характерной бутылочно-зеленой окраской и бледно-зеленой коркой выветривания. Среди этих дунитов много снежно-белых высыпок магнезита. В дунитах (скорее, антигоритовых серпентинитах) хорошо различимы глазом миллиметровые зерна хромшпинелида (до 3–4 %), просвечивающие красным. Вблизи дунитов отмечается, связанное с ними генетически крупное скопление хромита (этот фактор отмечается и для других проявлений). Демантоид находится в жилах метаксита, образованного по дунитам. Мощность жил 2–3 см, а также на стенках трещин и в пустотах с магнезитом непосредственно в дунитах, в местах скопления метакситовых жил и гнезд. Размер зерен колеблется 1–5 мм.

Идиоморфные зеленоватые кристаллы, образующие почти идеальные ромбододекаэдры обнаружены под микроскопом мономинерального хризотил-асбеста среди его волокон в отдельных углублениях. Кристаллы, отличающиеся чистотой, прозрачностью и красивыми формами.

В иммерсии минерал проявляет аномальную изотропность, а показатель преломления его в иммерсионных сплавах составляет 1.895.

Спектральный анализ показал элементарный состав, близкий к андрадиту (табл. 1). Рентгенограмма, с применением железного антикатада при напряже-

нии 35 кВ и силе тока 12 мА в течении 6 часов, в камере диаметром 57.3 мм показала, что минерал относится к кубической сингонии и идентифицируется с эталонной рентгенограммой андрадита (табл. 2).

Результаты спектрального и рентгеноструктурного анализов вместе с оптическими константами позволили диагностировать минерал как гранат андрадитового состава. Принимая во внимание цвет граната, можно отнести его к зеленой разновидности андрадита – **демантоиду**. Демантоид образует прекрасные ромбододекаэдры (110) размером от 0.1 до 3 мм, реже в комбинации ромбододекаэдра с тетрагон-триоктаэдром (211), иногда с оплавленными гранями. Часты сростки кристаллов в виде двойников и тройников. Спайность отсутствует. Твердость около 7; хрупок, излом неровный. Удельный вес – 3.4. Цвет зеленый, прозрачный, блеск стеклянный, оптически изотропный, $N = 1.890$. В качестве примесей присутствуют K_2O , Na_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , TiO_2 , BeO и др.

Довольно значительные содержания граната в асбесте позволили отобрать его для химанализа. Результаты сравнительного химанализа демантоида приведены ниже (табл. 2).

Как видно из табл. 3, химический состав демантоида из Даранакского месторождения близок к составу чистого андрадита. Присутствие окиси магния и некоторая нехватка Fe_2O_3 (3.56 %) и CaO (1.18 %) связаны с наличием примазок асбеста в виде «рубаш-

Таблица 1

Результаты спектрального анализа демантоида

Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Co	Ti	Zr	Cu	Ag	Ba
Значит. >1%	Около 0.1	Около 0.1	Значит. >1%	Значит. >1%	> 0.001	0.001	Нет	> 0.001	Нет	< 0.001	< 0.00	< 0.01

Таблица 2

Результаты рентгеновского анализа демантоида. Межплоскостные расстояния (d) и интенсивность линий (I)

Межпл. расст.	Интенс. линий	Межпл. расст.	Интенс. линий	Межпл. расст.	Интенс. линий
3.317	1	1.851	2	1.319	4
2.980	7	1.782	4	1.287	4
2.702	10	1.729	1	1.238	1
2.461	7	1.672	6	1.218	2
2.368	1	1.609	10	1.120	8
2.194	1	1.503	2	1.100	8
1.961	3	1.455	2	1.078	1
1.913	2	1.351	5	1.065	7
				1.004	4
				0.990	5

Таблица 3

Содержание окислов в андрадитах

Название минералов	Окислы, вес. %			
	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO
Андрадиты (по Бетехтину)	35.5	33.0	31.5	-
Демантоид из Даранакского месторождения	35.92	31.82	27.94	2.40
Топазолит (из Вуртлица)	35.19	34.87	30.38	-

ки» на гранате, от которой невозможно было освободиться.

Анализы этой разновидности легко пересчитываются на $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ — теоретически близкую формулу. Демантоид в прожилках, видимо, содержит какой-то другой компонент, т.к. на эту формулу не рассчитывается и содержит 0.33% Al_2O_3 , меньше CaO и MnO_2 , больше MgO ; он скрытозернист и более желтой окраски. По-видимому, можно говорить о примеси везувиана в прожилковых агрегатах, однако, прожилковая форма распространена шире.

Образования андрадита на месторождении можно было бы представить как результат воздействия кислых гидротерм, проникших по трещинам и ослабленным зонам, на ультраосновные породы и как результат взаимодействия их с последними. Вклю-

чения демантоида в асбесте и особенно оплавленность граней кристаллов свидетельствуют об образовании граната в более раннюю стадию, чем асбестообразование. Безусловно, изучение вопросов генезиса демантоида прольет свет на весь процесс асбестообразования в пределах Присеванского офиолитового пояса.

Литература

1. Геворкян Р. Г., Геворкян М. Р. Офиолитовая палеоокеаническая кора Армении (Южный Кавказ). Ер.: ГЕОИД, 2003. 259 с.
2. Корчагина Н. С., Парсаян К. П. О находке демантоида в асбестовых прожилках Даринского месторождения (Сев. Армения) // Зап. Арм. отд. ВМС, 1966. Вып. 3. С. 47–53.

ПАМБАК-ДАРАНАКСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ НЕФРИТОИДА, УВАРОВИТА И КСОНОТЛИТ-ПЕКТОЛИТА В ОФИОЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ АРМЕНИИ

Р. Г. Геворкян, М. Р. Геворкян

Ереванский государственный университет, Ереван

rgev@ysu.am

Памбак-Даранакское (Даринское) месторождение расположено в 2–2.5 км к северо-востоку от с. Даранак (Дара) Варденисского района Армении. Месторождение входит в состав Джил-Сатанахачского массива, который обнажается вдоль СВ побережья оз. Севан и протягивается в широтном направлении, прорезая образования средней и приводораздельной части Севанского хребта. Площадь массива составляет около 100 км². Массив вытягивается в зоне главного шва северной ветви Присеванской части офиолитового пояса и контактирует: на западе с вулканогенно-осадочными породами эоцена, в средней части — с верхнемеловой известняковой толщей, а в восточном окончании, совместно с радиоляритами, — с образованиями юрского возраста. Контакты с вмещающими породами повсеместно тектонические. Массив является типичным представителем габбро-перидотитовой формации. Наиболее мощный и контрастный характер по составу пород выражен в зоне метасоматоза в пределах водораздельной части верховьев рек Памбак и Даранак (Памбак-Даринский участок).

На всем данном отрезке Присеванского офиолитового пояса неизменно развиты породы дунит-гарцбургитового комплекса, а точнее сопряжены с участками локализации регенерированных дунитов. Интенсивность развития метасоматитов в габброидах значительно меньше, чем в дунит-гарцбургитах. Видимый размах зоны метасоматитов по вертикали не превышает 150 м. Зона метасоматитов хотя и является секущей по отношению к дунит-гарцбургитовому полю пород, явно близка по возрасту становлению пород массива, так как дизъюнктивная структура массива четко определяет и структуру зоны. Всего на ме-

сторождении Памбак-Даранак выявлено 12 кустов метасоматической минерализации площадью до 0.25 км² каждый. В ходе общих поисковых работ выявлен также **жадеитоподобный** минерал в форме прожилков и жил (до 30 см), секущих серпентитизированные породы. Из других отметим находку **уваровита** в форме тонких прожилков и корочек, а также зерна граната, скорее всего **демантоида**, травяно-зернистого цвета. Петрографический анализ пород показал, что серпентиниты состоят из минералов группы серпентина (антигорит, хризотил и др.) с небольшим количеством карбонатов, магнетита, талька, актинолита, тремолита и др.

Нефритоид

На месторождении серпентин имеет скрытно кристаллическое волокнистое строение, блеск стеклянный, излом неровный раковистый. Иногда просвечивается в тонких сколах. Некоторые его разновидности по внешнему виду напоминают **нефрит**, отличаясь от него меньшей твердостью (серпентинит 2.5–3.0; нефрит 5.5–6). Декоративные разновидности залегают среди обычных серпентинитов в виде отдельных участков, блоков и линзовидных тел. Микроскопические исследования образцов **нефритоида** показали, что они сложены тальк-серпентинитовыми или серпентин-амфибол-тальковыми агрегатами с очень неоднородной гетеробластовой структурой.

Порода сложена: серпентинитом, тальком, амфиболом, эпидотом, сфеном, магнетитом. Отдельные образцы представлены почти нацело тальком. Твердость 1–3, декоративные качества низкие. Реакционные новообразования тремолит-актинолитового состава местами оталькованы и карбонатизированы.

Проявление процессов амфиболизации серпентинитов с формированием существенно амфиболовых и амфибол-серпентинитовых пород указывает на принципиальную возможность формирования в рассматриваемой зоне нефрита.

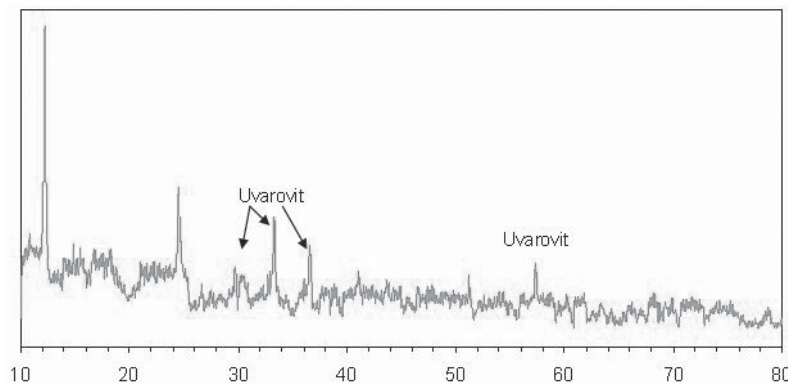
Уваровит

Уваровит встречается в виде прожилков до 4 мм, корок, включений плотных, реже зернистых масс. Цвет изумрудно-зеленый. Блеск стеклянный, жирный. Оптически изотропен, $N = 1.872$. Спайность отсутствует, редко несовершенная по (110). Твердость около 7, хрупок. Удельный вес – 3.50. Из примесей присутствуют: Na_2O ; K_2O ; V_2O_5 ; P_2O_5 .

В составе уваровита, по-видимому, Fe^{3+} и Al^{3+} изоморфно замещают Cr^{3+} , вследствие чего содержание Cr^{3+} низкое. Химический состав уваровита из жилы хромистого железняка показан (см. таблицу). Уваровит детально диагностирован по данным дифрактограммы (см. рисунок).

Химический анализ уваровита (вес. %)

SiO_2	36.75	FeO	0.74
TiO_2	0.16	MgO	5.52
Al_2O_3	2.10	CaO	31.34
Cr_2O_3	13.44	K_2O	0.13
Fe_2O_3	9.98	H_2O	не обн
MnO	не обн.	п.п.п.	0.57
		Сумма	100.86



Дифрактограмма уваровита из Даранака

Обнаружен повместно в хромитовых рудах Шоржинского, Цапатагского (Бабаджанского), Тигранасарского (Джанахмедского) и в проявлении «нефритоида» Даранакского месторождений. По предварительным данным [1] масштабы проявлений в Присеванской зоне ограничены.

Ксонотлит-пектолит

Первое упоминание о ксонотлит-пектолитах имеется в работе [2, 3]. Эти образцы описываются как редчайшая смесь афвиллита и ксонотлита. Афвиллит – $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_3)\text{H}_2\text{O}$ – редок и отмечался только в трех точках в мире.

В [25] были указаны два пункта в Кашатаге (Кельбаджар), откуда был отобран для исследований параллельно-волокнистый и радиально-лучистый ксонотлит в районе с. Сейдляр и в верховьях р. Джамиличай. Мощность прожилков 2–5 см и длина до 60 см.

Приведена детальная характеристика макроскопического и оптического облика и обширная библиография. Геология проявлений не разбирается.

При работе ЦГРЭ «Центр кварцсамоцветы» выявлено несколько новых находок **ксонотлита**, аналогичного указанным выше:

1) розовый, с радиально-лучистыми агрегатами до 8–10 см, полупросвечивающий в жилах мощностью до 5 см, секущих будины хлорит-серицитовых пород в эндоконтакте Джил-Сатанахачского массива с габброидами по второму левому притоку р. Памбак, в 9 км от села, в левом борту долины. Детально диагностирован, в т. ч. по данным дифрактограмм;

2) белый, длиноволокнистый, занозистый с примесью пектолита, агатовидный (переливчатый) в массиве Лев, в его юго-восточном эндоконтакте, протягивающемся на 1.5 км, где жилы ксонотлита мощностью до 10 см и отдельные его будинизированные тела (0.8–0.5 м) чередуются с прожилками пектолита мощностью 1–2 см и протяженностью до 15–20 см. Если прожилки с розовым радиально-лучистым полупрозрачным ксонотлитом у с. Пам-бак являются минералогической редкостью, то крупноблоковые образования массива Лев рекомендованы для добычи.

Пектолит описан в [2] на северо-восточном склоне Севанского хребта, на юго-восточном склоне г. Талал в амфиболизированных габбро, у слияния рр. Левый Сарымчай и Сары-су. Здесь встречена жила пектолита мощностью 8–10 см и длиной 2.5 м. В зальбандах жилы пектолит яркоголубой, просвечивает на

глубину до 3 см и внешне напоминает хризопраз, но более вязок. Твердость 5. Сравнительная характеристика образцов ксонотлита и пектолита с Ю. Кавказа с добываемыми на Колыме явно складывается не в пользу Колымских, как по просвечиваемости, так и по декоративному рисунку и блочности.

Литература

1. Геворкян Р. Г., Геворкян М. Р. Офиолитовая палеоокеаническая кора Армении (Южный Кавказ). Ер.: ГЕОИД, 2003. 259 с.
2. Гасанов Р. К. Пектолит в СВ склонах Шахдага // Материалы научной конференции молодых ученых и аспирантов. Баку: АН Азерб. ССР. Науки о Земле, 1966. С. 86–93.
3. Гасанов Т. А. Офиолиты Малого Кавказа. М.: Недра, 1985. 239 с.

ФОСФОРИТ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ИБСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СЫСОЛЬСКАЯ МУЛЬДА). КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИТЫ АУТИГЕННОГО МИКРОМИНЕРАЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА

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*

Ранее в нескольких публикациях [1–3] мы приводили сведения об анатомии и особенностях минерального состава фосфорита из юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда, северо-восток Восточно-Европейской платформы, Республика Коми). В частности, в работе [2] мы показали, что для Fe- и Co-Ni-Fe-дисульфидов, встречающихся в ибском фосфорите, характерны два структурных полиморфа — пирит (куб. синг.) и марказит (ромб. синг.).

В данной статье мы оперативно приводим новые данные по примесной обогатённости и структурной принадлежности микровыделений сульфидов и ассоциирующих с ними минералов аутигенного парагенезиса юрского фосфорита Ибского проявления, полученные при помощи электронно-зондовой техники и спектроскопии комбинационного рассеяния. На этот раз были использованы аншлифы (фрагменты обр. 2377-ИБ-09), в отличие от предшествующей работы [1–3], в которой изучалась неотпрепарированная поверхность фосфорита.

Основная цель работы заключалась в выяснении распределения примесей в структурных полиморфах дисульфидов железа — пирите и марказите, имеющих в юрском фосфорите Ибского проявления.

Методы исследования

Структурная принадлежность минералов определялась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР регистрировались на спектрометре LabRam HR800 [Horiba Jobin Yvon], возбуждение красной линией 632.8 нм (He-Ne лазер, мощность — 20 мВт) и зелёной линией 514 нм (Ar-лазер, 120 мВт) при 300 К. Изучению при помощи спектроскопии КР подвергались выделения сульфидов, имеющие размеры не менее 1 мкм. В примерах с относительно крупными выделениями сульфидов (десятки микрон) определение структурной принадлежности проводилось в нескольких точках или по линейному профилю, что могло составлять по времени десятки минут (включая время сохранения результатов). Тестирование микронных объектов по профилю, по нашим оценкам, может достигать несколько часов, поэтому исследовательская тактика была направлена на то, чтобы охватить как можно больше выделений сульфидов. При размерах сульфидных выделений в 1–5 мкм замер спектроскопических характеристик проводился в «экономном режиме» — в одной точке.

Состав минералов изучался при помощи микронной техники: сканирующий электронный микроскоп JSM-6400 (Jeol), система рентгеноспектрального микроанализа Link ISIS-300 (Oxford), рабочее напряжение — 20 кВ.

Экспериментальные результаты

Как мы уже отмечали ранее в работе [2], у сульфидов ибского фосфорита обнаруживаются самые разнообразные формы: включения в аллотигенных минералах и фрамбоиды (дофосфоритовые); биоморфозы и идиоморфные выделения (по типу «метакристаллов») — «фация замещения»; прожилки, вкрапления и совершенные кристаллы в пустотах — «фация выполнения». Данная типизация сульфидов достаточно условная. Она принята для удобства изложения материала о сульфидах, и, естественно, не учитывает всех нюансов их происхождения. Довольно сложно при разбиении сульфидов на типы учесть одновременно механизм кристаллизации, пространственное размещение, морфологию, время кристаллизации, трансформацию или влияние наложенных процессов, которые все вместе могут иметь логические области пересечения.

Раннедиагенетические сульфиды — «фация замещения»

Значительное распространение в ибском фосфорите получили различного рода биоморфозы. Сульфиды в этом случае замещают отмершие организмы и водоросли, наследуя их исходные разнообразные телесные формы. Примеры таких выделений приведены в серии электронных изображений на рис. 1. Размеры биоморфных выделений сульфидов находятся в диапазоне 1–100 мкм и определяются типом биоты, имеющим в каждом конкретном случае свои размерные особенности.

Как удалось нам выяснить при помощи спектроскопии КР [2], у сульфидов ибского фосфорита в общем, и у сульфидных биоморфоз, в частности, обнаруживаются два структурных типа — марказит и пирит, имеющие соответствующие пики в спектрах КР: 348, 387, 437 см⁻¹ — марказит; 325, 389 и 446 см⁻¹ — пирит (рис. 2). Визуально под оптическим микроскопом пириты выделяются относительно ярким кремово-желтым цветом. В сравнении с пиритами марказиты выглядят несколько тусклыми (серыми) и отличаются голубовато-зелеными тонами. В одном случае у биоморфного выделения, сложенного марказитом и пиритом можно было наблюдать отчётливые ростовые зоны у марказита (рис. 1, б).

Марказит, имеющий ромбическую структуру, как известно, является термодинамически метастабильной (неустойчивой) разновидностью дисульфида железа. По условиям происхождения среди аутигенных минералов фосфорита марказит — первичный (реликтовый), по-видимому, раннедиагенетический дисульфид железа, который со временем или при термическом воздействии преобразуется в пирит, имеющий кубическую решётку. В этом контексте обозначенные как раннедиагенетические сульфиды являются таковыми

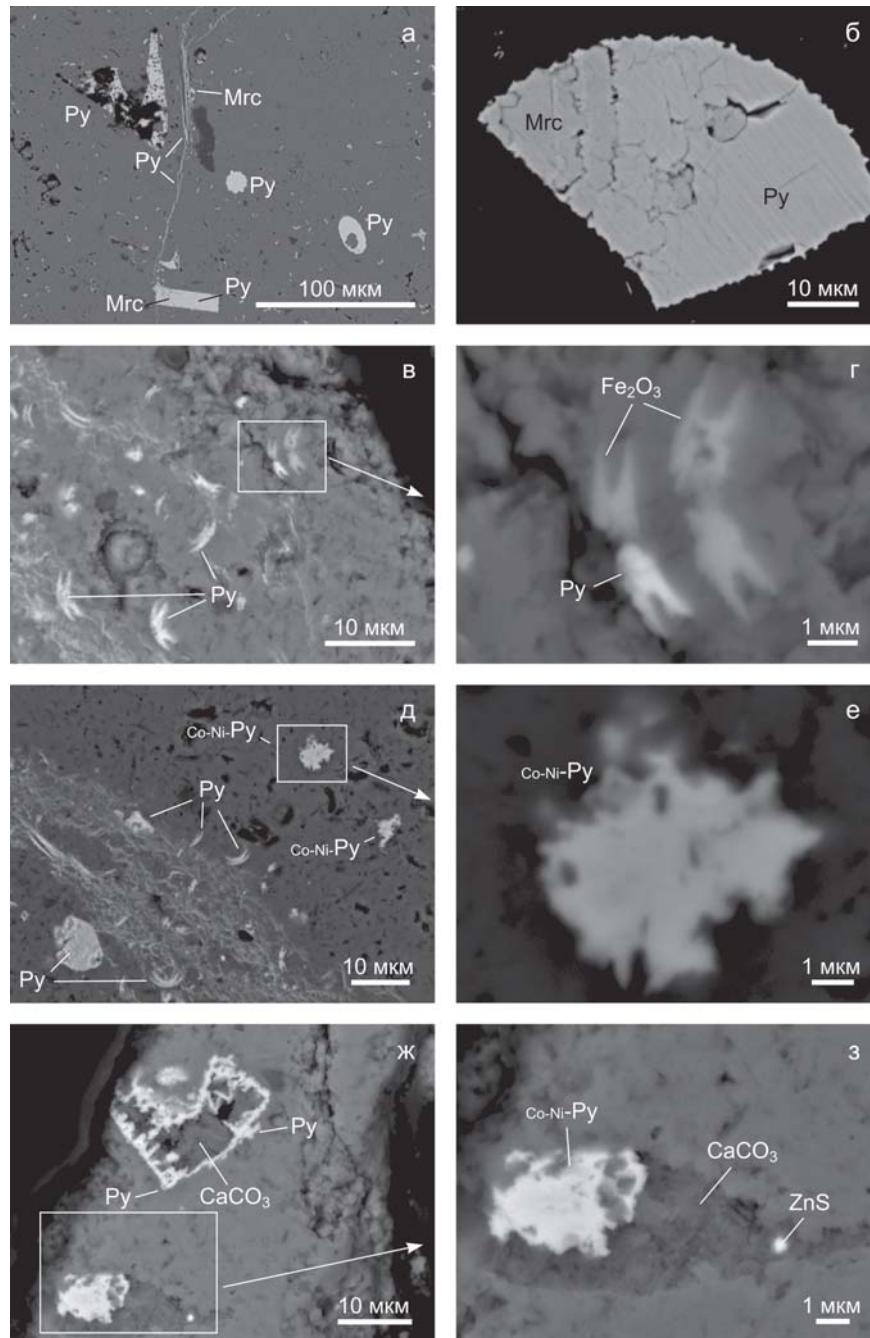


Рис. 1. Сульфиды ибского фосфорита (пояснения в тексте). JSM-6400, режим сканирования – обратнорассеянные электроны

только по отношению ко времени образования их телесных форм, которые со временем существенно не изменились. Однако, как видно, это не относится к их минеральной структуре. Пирит в марказит-пиритовой паре у одной и той же биоморфозы, разумеется, следует относить к образованию позднедиагенетическому.

Довольно часто встречались выделения, где пириты и марказиты обнаруживались совместно. В тоже время были случаи, когда зерна были представлены только пиритами или только марказитами. Последнее, думается, чаще всего возникает из-за произвольного характера сечений срастаний разных структурных типов сульфидов при изготовлении шлифов, когда срез может проходить через пирит и не пересекает марказит или наоборот – пересекает марказит и не затрагивает пирит. Также имеют место примеры действительно одно-

фазных выделений сульфидов (в особенности пиритов).

Проведённое микрозондовое изучение биоморфоз показало, что как у «первичных» метастабильных марказитов, так и у хронологически «вторичных» пиритов практически один и тот же беспримесный состав (т. е. содержания примесей меньше порога их обнаружения).

К «фашии замещения» следует относить выделения дисульфидов железа с идиоморфными очертаниями, росшие ещё, по-видимому, в гелевом субстрате (первичной фосфатоносной субстанции), и в настоящее время находящиеся в окружении мелких зёрен апатита фосфоритового агрегата. Возможно, так же в каких-то случаях данные сульфиды могут быть псевдоморфозами по раннедиагенетическим минералам. Один из примеров идиоморфного сульфидного выделения, имеющего, по всей видимости, призматический габит-

тус, приведен на рис. 1, а (внизу). Как и сульфидные биоморфозы, оно представляет собой бинарное марказит-пиритовое срастание и тоже имеет беспримесный состав.

Ранне- и позднедиагенетические сульфиды — «фа́ция выполнения»

Весьма разнообразны по морфологии и размеру выделения сульфидов, кристаллизовавшихся по механизму заполнения свободного пространства (рис. 1). Это различные прожилки, межзерновые и бесформенные вкрапления, а также друзовые образования. Для рассматриваемой группы сульфидов характерны всё те же «беспримесные» двухфазные марказит-пиритовые сростки. Некоторые из них приведены на рис. 1, а, б.

Интересующая нас *кобальт-никельсодержащая разновидность дисульфидов* оказалась сравнительно редкой. Среди 14 мелких осколков фосфорита с сульфидами, содержащими кобальт и никель, оказалось всего два. Среди шести крупных осколков фосфорита один осколок отличала повышенная насыщенность сульфидами. В других осколках, напротив, сульфидные выделения были очень мелкими (около микрона) и единичными. При изучении сульфидов фосфорита с помощью спектроскопии КР самое большое число выделений сульфидов было изучено нами на шлифованной поверхности осколка, изобилующего сульфидами. Однако, проведённое затем микрозондовое исследование не выявило в этом осколке каких-либо сульфидных фаз, обогащенных кобальтом и никелем. Остальные крупные осколки фосфорита, которые не изобиловали сульфидами, тоже изучались при помощи спектроскопии КР. Позднее, когда проводилась работа с использованием электронного микрозонда, выяснилось, что в этих ненасыщенных сульфидами кусках ибского фосфорита как раз и содержатся кобальт-никельсодержащие разновидности, но при работе с КР в поле нашего зрения они, к нашему сожалению, не попали. В этом случае оказались проанализированными только беспримесные сульфидные выделения.

По структурным характеристикам все без исключения кобальт-никельсодержащие дисульфиды оказались пиритами. В спектрах КР у данной группы присутствуют линии 335 и 369 см^{-1} (рис. 2, а). Сдвиг линий по сравнению со спектрами беспримесного пирита, по-видимому, обусловлен примесным обогащением кобальт-никельсодержащих дисульфидов, а также использованием иной техники возбуждения. Поскольку структурная диагностика сульфидов производилась в одной точке (в геометрическом центре сульфидного выделения), следует считать этот полученный результат не окончательным, требующим уточнения. Тем не менее, для определённости мы в дальнейшем всё же будем называть такие сульфиды пиритами. У кобальт-никельсодержащих пиритов оказались сравнительно небольшие размеры — 5–8 мкм. Форма их выделений специфична — звёздчатая, амёбовидная (рис. 1, д–з). Не исключено, что данные сульфиды выполняют какие-то биогенные пустоты. Такую морфологию ещё можно охарактеризовать как форму позднейших выделений. Концентрации кобальта и никеля в рассматриваемых пиритах разные, однако характер их распределения схожий. Больше всего кобальта и никеля со-

держится вблизи границ пиритовых выделений, т.е. эти примеси образуют кайму в них.

В изученных нами дисульфидах содержалось небольшое (десятые мас. %), количество меди, за редким исключением практически не меняющееся. Такое постоянство наталкивает на мысль, что это может быть вызвано попаданием посторонних ультрадисперсных медьсодержащих фаз в область анализа. К слову, одинаково слабые линии меди (десятые мас. % в пересчете) оказались характерными для спектров рентгеновского характеристического излучения многих других совершенно кристаллохимически различных минералов ибского фосфорита.

Мы абсолютно уверены в том, что в дисульфидах триады железа ибского фосфорита не содержатся изоморфные примеси цинка и свинца. Присутствие соответствующих линий в спектрах флюоресценции дисульфидов железа, как неоднократно удавалось наблюдать, обусловлено пространственной близостью к ним микронных и субмикронных самостоятельных фаз сульфидов цинка и свинца. Мы также склонны считать, что и появление в спектрах рентгеновской флюоресценции марганца во многих случаях обусловлено присутствием оксигидроксидных плёнок вокруг сульфидов, хотя и не исключаем возможности изоморфного замещения марганцем железа в их структуре, что отразилось в наших результатах пересчета данных по составу сульфидов.

Тиошпинели. При микрозондовом изучении аншлифов фосфорита так же, как в прошлой работе [2], были обнаружены фазы со стехиометрией тиошпинелей из группы линнеита. Как известно [6], в состав этой группы входят следующие минералы: линнеит Co_3S_4 , полидимит Ni_3S_4 , грейгит Fe_3S_4 , а также зигенит (Co,

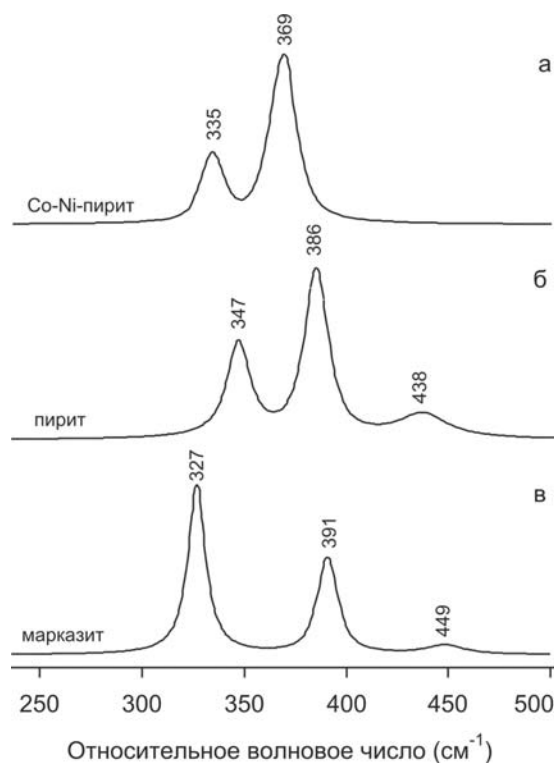


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (300 К) сульфидов ибского фосфорита. Режимы возбуждения: а — 514 нм (Ar-лазер, 120 мВт); б, в — (He-Ne лазер, мощность — 20 мВт)

Ni_3S_4 , виоларит FeNi_2S_4 , флетчерит $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{S}_4$. Судя по сведениям, имеющимся в различных базах данных, в природе существуют также другие минеральные виды, изоструктурные линнеиту, у которых серу замещает селен, а в состав катионной части могут входить элементы платиновой группы, хром, кадмий, цинк, свинец и индий.

Фазы тиошпинелей удалось обнаружить в осколках фосфоритах с общим низким содержанием сульфидов. Среди тиошпинелей ибского фосфорита, характеризующихся отчётливым разнообразием, есть различия, близкие по составу к кобальт-никелевым зигенитам. Содержания кобальта и никеля в них достигают, соответственно, ~ 19 мас. % и ~ 36 мас. %. В ибском фосфорите присутствуют также тиошпинели, в которых помимо примесей кобальта (и никеля) содержится много железа и меди. Составы последних мы затрудняемся однозначно отнести к какой-либо из известных разновидностей тиошпинелей. Однако их можно охарактеризовать как медьсодержащий твёрдый раствор на основе крайних членов группы линнеита — Cu -грейгит-линнеит полидимит. Описываемые сульфиды заметно варьируют по содержаниям тиошпинелевых миналов. В двух составах больше всего содержалось железа (до ~ 23 мас. %) и меди (до ~ 17 мас. %). Один состав характеризовался повышенным содержанием железа (~ 16 мас. %). К сожалению, определить структурную принадлежность тиошпинелей ибского фосфорита при помощи спектроскопии КР нам пока не удалось. Возможно, это удастся сделать в будущем.

Отметим, что полученное при микронном анализе общее распределение составов кобальт-никельсодержащих пиритов и тиошпинелей (рис. 3) мало отличалось от того, что было показано нами в работе [2], где тестировалась свежая неотпрепарированная поверхность пробы-осколка ибского фосфорита. Очень хорошо воспроизвёлся линейный тренд, который отчётливо наблюдался на треугольной Co-Ni-Fe -диаграмме в работе [2]. В этом примере линия тренда выходит из вершины треугольника с составами, отвечающими чисто железистым сульфидам (пиритам и марказитам), и пересекает сторону треугольника « Co-Ni » в области составов с содержаниями никеля 70–80 мас. %.

Проведенное изучение аутигенных кобальт-никельсодержащих дисульфидов железа из фосфорита юрских отложений Ибского проявления показало, что все они относятся к одному и тому же структурному типу — пириту. Учитывая уровни концентрации в них кобальта и никеля, данные дисульфиды можно охарактеризовать как кобальт-никельсодержащие пириты (Co-Ni -пириты).

Co-Ni -пириты самым естественным образом отличаются по элементному составу от ранних и термодинамически метастабильных беспримесных марказитов и развивающихся по этим марказитам или пространственно ассоциирующих с ними таких же беспримесных пиритов. Содержания кобальта и никеля варьируют в отдельных участках (зонах) рассматриваемых Co-Ni -пиритов от пороговых значений (сотые мас. %) до первых десятков мас. %. Максимальные концентрации у кобальта и никеля, соответственно, составляют около 5 и 16 мас. %.

Особенность Co-Ni -пиритов выражена в их относительно редкой встречаемости. Оцениваемый диапазон концентрирования Co-Ni -пиритов, с учетом распространённости в нем сульфидов и содержания в нём никеля и кобальта, находится на границе десятых и сотых мас. %. Для сравнения содержание беспримесных пиритов в ибском фосфорите может составлять 1–2 мас. %. Размеры выделений Co-Ni -пиритов обычно составляют несколько микрон.

Пространственное размещение Co-Ni -пиритов в фосфорите отлично от беспримесных пиритов. Co-Ni -пириты не характерны для участков фосфорита с обильным выделением сульфидов и чаще обнаруживаются в зонах с редкой вкрапленностью сульфидов. Морфологию Co-Ni -пиритов можно охарактеризовать как формы выполнения микротрещин и сложных «амёбовидных» (по-видимому, нередко биогенных) пустот. В некоторых примерах пространство пустот осталось незаполненным. Возможно, до изготовления фосфоритовых препаратов, эти пустоты содержали жидкую или газовую фазу (как газовой-жидкие включения в минеральных индивидах). Такие же по смыслу, как и у Co-Ni -пиритов, формы позднейших выделений характерны для пространственно и парагенетически ассоциирующих с ними баритов, сульфидов цинка, и тиошпинелей переменного Cu -грейгит-линнеит-полидимитового состава.

В отношении происхождения Co-Ni -пиритов можно высказать следующие соображения. Особенности морфологии выделений позволяют утверждать, что по времени происхождения Co-Ni -пириты относятся к числу наиболее поздних сульфидов. Время их формирования уместно связывать с поздним диагенезом фосфоритоносных юрских отложений Сысольской впадины. Как было показано нами в работах [1–3], ибские фосфориты в настоящее время находятся в состоянии «полулитификации». Основным минералом ибского фосфорита апатит всё ещё содержит в структуре воду (в виде OH^- -группы) и анионы угольной кислоты (CO_3^{2-}). В фосфорите фрагментарно ещё сохранились в неизменённом виде диагенетически неустойчивые глинистые минералы.

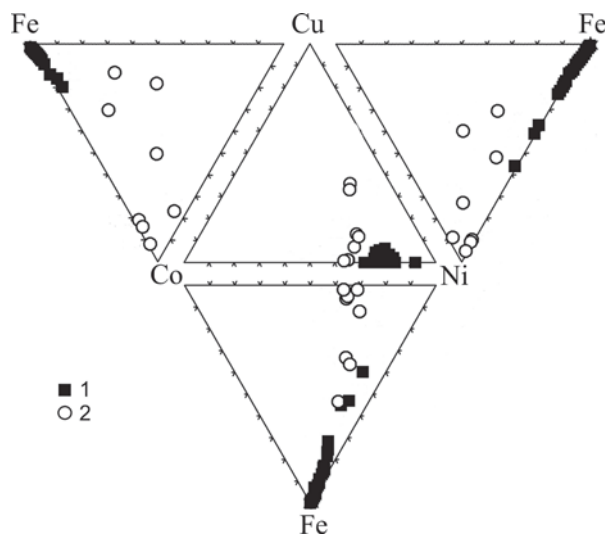


Рис. 3. Составы пиритов и тиошпинелей ибского фосфорита. 1 — пириты, 2 — тиошпинели. Из-за больших относительных погрешностей были удалены составы с суммой компонентов Cu , Co и Ni , не превышающих вместе 1.5 %

лы, полевые шпаты, карбонатный раковинный детрит и костные останки морских обитателей. В состоянии «полураспада» находятся раннекристаллизующиеся беспримесные марказиты, которые на сегодня примерно только наполовину заместились термодинамически более устойчивыми пиритами (тоже беспримесными).

Можно уверенно говорить о том, что исходно в юрских отложениях имелось достаточно вещества как для формирования фосфоритов, так и для сульфидов. Были костные остатки, которые дали фосфор для фосфорита. Органическое вещество, по-видимому, служило основным поставщиком серы для сульфидов. Сера, как известно, входит в состав аминокислот (метион и цистин). Вот почему основная наша версия происхождения ибского фосфорита — диагенетический ремобилизационный аутигенез. По понятным соображениям мы не касаемся здесь анализа отдельных обстоятельств, которые могли быть также важными для образования фосфорита (например, причины массового вымирания организмов в юре). Для этого в данной работе явно недостаточно соответствующего фактического материала.

Однако, если по вещественному составу протогенетичного детрита и обломочных аллотигенных минералов можно ещё как-то судить о происхождении основных компонентов фосфорита и содержащихся в нём аутигенных минералов, то в отношении происхождения примесных кобальта и никеля ясности немного. Данными по их первоначальным формам вхождения в минералы мы не располагаем. Судя по всему Co-Ni-пириты — отдельная самостоятельная эволюционная ветвь, сформировавшаяся при диагенезе фосфоритоносных юрских отложений и самих фосфоритов на поздней стадии этого процесса. Так, анализ взаимоотношений минеральных зёрен в прозрачных шлифах [1] показывает, что основная масса сульфидов (очевидно, беспримесных) первоначально кристаллизовалась ещё до появления глауконита и новообразованного (аутигенного) кварца. Эти два минерала относительно равномерно распределены по фосфориту, в том числе в минерализованных трещинах синерезиса, пронизывающих фосфоритовый желвак. Внутри этих трещин обильных выделений сульфидов нет. В то же время Co-Ni-пириты обнаруживаются в микротрещинах в глауконитах. Таким образом, Co-Ni-пириты — не только самые поздние сульфиды, но, по-видимому, и одни из самых поздних аутигенных минералов ибского фосфорита, кристаллизовавшихся в диагенезе. Можно предположить, что кобальт и никель связаны с фазовой трансформацией терригенного минерального вещества фосфоритов, основная масса которого была сосредоточена в тонкодисперсных глинистых комочках — копролитах, являющихся сорбентом различных рассеянных элементов. При диагенезе глинистое вещество трансформировалось в глауконит и кварц. Высвободившиеся при этом при никель и кобальт вошли в состав поздних пиритов и тиошинелей.

Установленное каёмчатое распределение примесей в Co-Ni-пиритах «амёбовидного» облика можно объяснить, приняв за основу модель заполнения свободного пространства. По-видимому, вначале на стенках пустот отлагался чистый дисульфид железа без кобальта и никеля. Затем кристаллизовался Co-Ni-пирит.

Иногда вслед за этим после чистого дисульфида вновь шла «вторая» волна» кристаллизации Co-Ni-пирита, затем оставшееся пространство вновь заполнялось чистым пиритом. Подобная картина зонального распределения примесей является типичной для bravoитов. В качестве уместного примера, в этой связи, упомянем работу Д. Вогана [5], описавшего зональные bravoиты (Милл Клоуз Маин, Дербишир, Англия; Маубах, Германия). Если в нашем случае и в примере с работой Вогана кайму у пиритов образовали и никель и кобальт, то в одной публикации [4] мы встретили также описание «чисто» кобальтовой каймы у пиритов из стратиформного объекта (Камото, Конго).

Авторы благодарны В. А. Салдину, давшему ценные консультации по вопросам диагенеза юрских отложений Восточно-Европейской платформы. Авторы ценят мнение Я. Э. Юдовича по поводу заражения никелем юрских отложений ВЕП, по сути указавшему авторам на возможную связь терригенной (глинистой) компоненты, глауконита и никеля в фосфоритах.

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. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Анатомия, структурные и вещественные характеристики / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 48–54.
2. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Аутигенные сульфидные микровключения / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 55–62.
3. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Микроминеральные включения / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 62–68.
4. Bartholomé P., Kateksha F., López-Ruiz J. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa) // Mineralium Deposita, 1971. Vol. 6. N 3. p.167–176.
5. Vaughan D. J. Zonal variation in bravoite // The American Mineralogist, 1969. Vol. 54. P. 1075–1083.
6. 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 // Canadian Mineralogist, 1999. V. 37. P. 545–558.

САМОРОДНАЯ МЕДЬ В ОЛИВИНОВЫХ ДОЛЕРИТАХ И БАЗАЛЬТАХ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

С. С. Двуреченская¹, Ю. С. Савчук², А. В. Буханов²

¹ ЦНИГРИ, Москва; *akantit_c@mail.ru*

² ОАО РЭП Берёзовское, Обнинск; *aleks_buh@mail.ru*

На восточном склоне Северного Урала в базальтоидных породах каменноугольного возраста выявлена минерализованная зона, содержащая вкрапленность самородной меди. Рудная минерализация связана с герцинскими надвиговыми процессами и приурочена к основанию тектонического покрова, насыщенного прослоями туфов.

Выделяется три разновидности пород: оливиновые долериты, реже миндалекаменные долериты и базальты, в которых присутствует самородная медь (см. таблицу, рисунок).

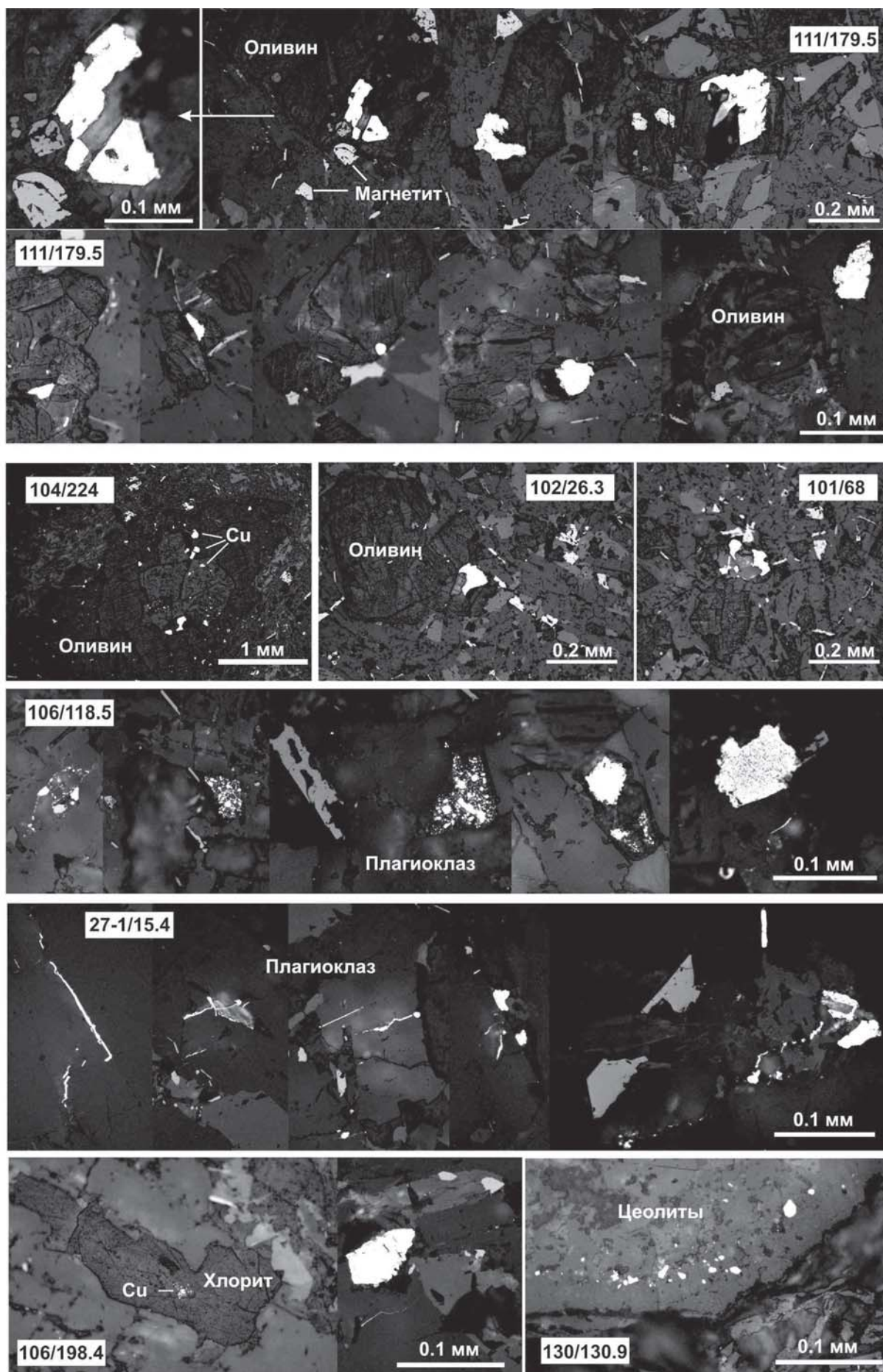
Оливиновый долерит. Состав — плагиоклаз 50—55 %, клинопироксен 20—35 %, оливин 10—25 %, хлорит 7—10 %, рудные минералы 1—3 %. Структура мелкозернистая, переходная к среднезернистой (или средне-мелкозернистая, размеры зерен 0.2—1 мм, редко 1.5—2 мм). Микроструктура офитовая, часто с элементами пойкилоофитовой, иногда порфириформная за счет вкрапленников плагиоклаза или редких

порфириформных выделений (до 2—3 мм) оливина или клинопироксена. Текстура массивная. Крайне редко встречается миндалекаменная текстура. В этом случае немногочисленные миндалины (10—15 % от объема породы) размером 0.2—1.5 мм неправильной «узурчатой» формы выполнены чешуйчатым хлоритом, иногда с зональным заполнением. А иногда фиксируются пустоты, заполненные цеолитами.

Плагиоклаз альбитизированный — сдвойникованные длинные чистые лейсты, хаотично расположенные в поле шлифа. В ряде случаев плагиоклаз образует таблитчатые кристаллы, что придает породе порфириформный облик. *Клинопироксен* имеет буроватый оттенок и по рентгенометрическим характеристикам близок к авгиту $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$. Минерал образует «свежие» чистые кристаллы и выполняет интерстиции плагиоклаза. Иногда представлен в виде широких призм или ксеноморфных зерен размером 0.2—1, редко 1.5 мм, «проросших» разноориентированными

Состав рудных минералов в породах основного состава

№ образца	Название породы (вторичные изменения)	Рудная минерализация
101/68	Оливиновый долерит	Самородная Cu
102/26.3	Микродолерит	Самородная Cu
104/224	Оливиновый долерит	Самородная Cu
105/167.3	Долерит измененный	Пирит, халькопирит
105/194.7	Долерит миндалекамен. (прож. карбоната)	Халькопирит
106/118.5	Оливиновый долерит	Самородная Cu
106/198.4	Оливиновый долерит	Самородная Cu
107/51.3	Долерит измененный	Пирит, марказит
108/53.2	Оливиновый долерит	Халькопирит
108/113.5	Базальт миндалевидный (хлорит, карбонат)	Халькопирит
108/119.4	Базальт сильно измененный (ожелезнен.)	Халькопирит
108/144.4	Оливиновый долерит миндалекаменный	Самородная Cu
109/57.2	Оливиновый долерит	Самородная Cu
111/179.5	Оливиновый долерит миндалекаменный	Самородная Cu
118/140	Оливиновый долерит порфириформный	Самородная Cu
119/189	Оливиновый долерит	Самородная Cu
130/23.2	Оливиновый долерит	Самородная Cu
130/44.3	Оливиновый долерит (хлорит, карбонат)	Борнит, халькопирит
130/88.3	Долерит измененный	Самородная Cu, борнит
130/130.9	Базальт миндалекаменный (измененный)	Самородная Cu
130/249.6	Микродолерит измененный	Халькопирит
27-1/15.4	Долерит хлоритизированный	Самородная Cu
42-10/10	Долерит хлоритизированный	Самородная Cu
42-10/16.6	Базальт оливиновый измененный	Халькопирит



Выделения самородной меди (белое) в базальтоидах. Фото аншлифов

пойкилитовыми лейстами плагиоклаза. *Оливин* определяется по форме выделений и продуктам замещения, а именно: образует округлые, иногда широко таблитчатые или несколько удлинённые кристаллы, псевдоморфно замещённые бурым идингситом с мелкими кристаллами магнетита. *Хлорит* в тонкой смеси с другими вторичными минералами, главным образом развивается в интерстициях минералов и иногда по плагиоклазу.

Долерит миндалекаменный. Состав — плагиоклаз 60 %, клинопироксен (свежий чистый) 25 %, оливин (замещён идингситом и определён по форме выделений) менее 5 %, хлорит до 10 %, рудные минералы — редкие зерна. Структура мелкозернистая, долеритовая с элементами офитовой. Отмечаются редкие порфиновые выделения (до 1—2 мм) плагиоклаза. Текстура миндалекаменная. Миндалины размером 0.2—1 мм составляют до 15 % от объёма породы, имеют неправильную «узурчатую» форму и выполнены тонкочешуйчатым агрегатом хлорита, часто с зональным строением.

Среди рудных минералов отмечается магнетит и крайне редко агрегаты оксидов железа (предположительно по идингситу).

Базальт миндалекаменный хлоритизированный и карбонатизированный. Структура порфировая. Вкрапленники (0.5—1, редко 2 мм). Плагиоклаз преобладает, цветные минералы замещены хлоритом и карбонатом, редко отмечаются реликты клинопироксена. Основная масса состоит из мелких лейст и микролитов (0.2 мм), рудного минерала, хлорита и карбоната. Структура основной массы (реликтовая) интерсервальная. Текстура массивная, местами миндалевидная. Отмечаются крупные (до 6 мм) миндалины, округлой и овальной формы, выполненные цеолитами различного облика (лучистые анизотропные и изотропные с низким показателем преломления) и карбонатом. Вместе с тем редко, но встречаются миндалины и овальной формы выполнены карбонатом.

Самородная медь доминирует среди рудных фаз. Форма выделений минерала весьма разнообразна — каплевидная, округлая, вытянутая, иногда с четкими кристаллографическими гранями (см. рисунок). Максимальный размер выделений составляет 0.25 мм, минимальный — первые микроны. Самородная медь встречается в оливиновых долеритах, где преимущественно приурочена непосредственно к вкрапленникам разложённого оливина. Кроме того, медь отмечается в интерстициях и микротрещинках плагиоклаза и клинопироксена, а также в миндалинах, выполненных хлоритом и цеолитами. В то же время не наблюдается прямой зависимости между степенью вторичных преобразований и интенсивностью развития самородной меди. Наоборот, в наиболее изменённых породах самородная медь отсутствует, уступая место сульфидам (халькопириту, борниту, ковеллину).

Вероятнее всего, изученную рудную минерализацию следует отнести к низкотемпературным (не выше 200 °С) гидротермальным образованиям. Помимо набора типичных для низкотемпературного метасоматизма минеральных фаз, генетически связанных с самородной медью (хлорит, цеолиты и халцедон), на метасоматический характер рудообразующего процесса указывает значительное снижение содержания Mg и повышение Na по сравнению со средним химическим составом базальтоидов. Наблюдаются также признаки тектонической проработки (катаклаза) минерализованных разностей с заполнением трещин цеолитами и халцедоном с самородной медью и сульфидами.

Известны лишь единичные рудные объекты аналогичного типа. Наиболее крупные из них расположены в районе Верхнего Озера (штат Мичиган, США). Вкрапленность самородной меди в габродолеритах ассоциируют здесь с цеолитами, пренитом, датолитом, кальцитом, кварцем. Крупные самородки самородной меди наблюдались в России в диабазе на острове Новая Земля и Тайметском месторождении (Кемеровская область).

ТОПОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБКАХ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский НЦ АН Республики Саха (Якутия), Мирный

nnzinchuk@rambler.ru

Для решения некоторых технологических задач, связанных с обогащением кимберлитов с целью в конечном итоге получить в максимально сохранённом виде алмазы, нами предварительно проводилось петрохимическое и минералогическое картирование руд как в плане трубок Мир, Удачная, Юбилейная, Интернациональная, Сытыканская, Ботуобинская, Нюрбинская и др., так и на их разведанную глубину. Параллельно с петрохимическим картированием, химические анализы кимберлитов пересчитывали на их минеральный состав по методике, совместно разработанной с Ю. М. Мельником (Львовский университет). Для эффективного использования этого метода для тех же химически проанализированных проб, отобранных из эксплуатационных скважин в плане трубок по сетке 40×40 м (а на разведанную глубину скважин пробы для исследований отбирались через каждые 5 м), выполнялись рентгендифрактометрические исследования, дающие для общего контроля фазовый перечень присутствующих в породах минералов. При пересчётах химических анализов кимберлитов учитывались не только вторичные минералы, являющиеся пороодообразующими и занимающие до 90–95 % объёма кимберлитовых пород, а и некоторые первичные. В первую очередь при таких пересчётах определяются компоненты кальциевых минералов, поскольку для них характерны различные радикалы и обычно не типичны широкие изоморфные замещения. Из кальциевых минералов в кимберлитовых породах установлены кальцит, доломит, гипс, перовскит и апатит. Поскольку последний является обычным минералом кимберлитов (редко встречающийся франколит уверенно диагностируется рентгеновскими методами), то при пересчётах всё количество P_2O_5 соединяется с эквивалентной для данного минерала частью СаО, которая вычисляется из общего содержания этого компонента. Так же поступаем с «образованием» гипса, соответственно СаО соединяем с сульфатным ангидритом и водой. Поскольку целестин и барит имеют локальное распространение (и приурочены они в основном к жильным образованиям), а другие минералы этой группы для кимберлитов изучаемых нами трубок не характерны, то количество сульфата кальция, полученное путем пересчета, является довольно точным даже при незначительном содержании этого минерала в породе. Оставшаяся часть СаО вместе с CO_2 идёт на карбонат кальция, который здесь представлен двумя модификациями – кальцитом и арагоном, причём последний встречается сравнительно редко. Если CO_2 в избытке, то, добавляя MgO, рассчитываем кальцит и доломит. Оставшиеся СаО вместе с TiO_2 образуют перовскит. Остатки после вычета на доломит количества MgO идут на флогопит, расчет которого проводится по концентрации в кимберлите K_2O . Поскольку других калиевых минералов нами в кимберлитах не установлено, то на «образова-

ние» слюды идёт не только весь K_2O , но и соответствующие количества SiO_2 , Al_2O_3 , FeO и H_2O . Оставшееся после этого количество MgO пересчитывается на серпентин. Затем по оставшемуся количеству Al_2O_3 рассчитываем хлорит. При пересчёте серпентина соответствующая часть MgO, FeO и Fe_2O_3 объединялась с эквивалентными количествами SiO_2 и H_2O . Избытки MgO (по отношению к SiO_2) и H_2O пересчитывались на брусит. Избыток SiO_2 выделялся в виде отдельной фазы, которая в кимберлитах обычно представлена кварцем и халцедоном. Поскольку диминирующим сульфидом железа является пирит, то сульфидную серу «связывали» с соответствующей частью FeO в персульфид. Остальные сульфиды рассчитывались в зависимости от результатов петрографического, рентгенографического и химического анализов. Количество FeO, оставшееся после вычитания на «образование» пирита, идёт вместе с Fe_2O_3 на магнетит. Обычно FeO не хватает для «образования» ильменита и магнетита, поэтому оставшиеся Fe_2O_3 и H_2O учитываются при расчёте гидроокислов железа (гётит и др.). Полученные таким образом количественные (цифровые) данные по пересчёту валовых химических анализов на минеральный состав, с петрографическим и рентген-дифрактометрическим контролем, наносились нами на планы соответствующих горизонтов или разрезы на глубину, что позволило получить карты распределения по соответствующим уровням основных пороодообразующих минералов. Выбор для решения поставленных в настоящей работе задач трубок Удачная и Мир, расположенных в различных районах Якутской алмазоносной провинции, вызван, прежде всего, их различным геологическим строением, что позволяет успешно использовать полученные данные и для других трубок различных платформ мира.

Кимберлитовая трубка Удачная состоит из двух сопряженных тел (восточного и западного) и на дневной поверхности в плане имеет форму искажённой восьмёрки. Западное тело значительно крупнее восточного. В верхней части (примерно до глубины 250–270 м) оба тела контактируют друг с другом, а глубже они разобщены. Вмещающими породами трубки у поверхности являются карбонатные отложения нижнего ордовика, а на глубине – среднего и верхнего кембрия. В верхней части трубки западное тело выполнено кимберлитовыми брекчиями серого и зеленовато-серого цвета. Структура брекчии кристаллолитокластическая, участками автолитовая. Порода интенсивно изменена вторичными процессами. Ксеногенный материал представлен обломками осадочных пород, кристаллических сланцев, реже ультраосновных пород. Автолиты кимберлитов ранних фаз составляют участками до 25 % объёма породы. Цементом породы является карбонат-серпентиновый агрегат, содержащий мелкие выделения рудного минера-

ла и довольно многочисленные псевдоморфозы по оливину П генерации. Восточное тело сложено кимберлитовыми брекчиями серого, зеленовато- и темно-серого цвета. Структура породы кристаллокластическая. Главной составляющей являются псевдоморфозы по оливину, участками — свежий оливин. Пироп и пикроильменит относительно редки. Ксенолитов осадочных пород меньше, чем в западном теле, а глубинных пород, наоборот, больше. Содержание автолитов в разных участках брекчии колеблется от 10–15 до 35–40 %. Основная масса породы состоит из тонкоагрегатной смеси серпентина и карбоната. Присутствует довольно много мелких выделений магнетита, перовскита, меньше слюды и микролитов кальцита. Отдельные участки основной массы сложены бесцветным или слегка буроватым серпентином. Внутреннее строение трубки Мир также сложное и до настоящего времени трактуется неоднозначно и разными исследователями выделялось различное количество типов кимберлитов. Мы придерживаемся мнения, что трубка сформировалась в результате трех этапов кимберлитового магматизма. С первым связаны кимберлитовые брекчии северо-западной части трубки, со вторым — юго-восточной, а к третьему следует отнести небольшое дайкообразное тело кимберлитов в юго-восточной части трубки, имеющие четкие контакты с вмещающими кимберлитовыми брекчиями второго этапа внедрения. Эти три типа кимберлитовых брекчий образовались вследствие последовательного внедрения отдельных порций кимберлитового компонента из эволюционирующего магматического расплава. На глубоких горизонтах трубка Мир состоит из двух «столбов» (юго-восточного и северо-западного), границы между которыми подчеркиваются обилием крупных ксенолитов осадочных пород.

Кроме изучения особенностей распределения вторичных минералов в кимберлитах разрабатываемых месторождений по разрезам скважин колонкового бурения, по отдельным опорным горизонтам построены карты распределения основных минералов. Так, например, для кимберлитов трубки Удачная особенности распределения вторичных минералов по латерали нами изучены на примере трех опорных горизонтов (в интервале 105 м), расположенных примерно через 50 м равномерно, начиная практически с верхних частей трубки (нижний, средний и верхний горизонты). Анализ таких карт показал, что в восточном теле трубки Удачная кимберлиты нижнего горизонта характеризуются сравнительно низкими значениями содержания хлорита, кальцита, гипса и повышенными — слюды и доломита. Заметно ниже здесь разброс значений концентраций серпентина, гипса и хлорита. В то же время наблюдаются резкие колебания в содержании кальцита и доломита, указывающие на неравномерность проявления процессов карбонатизации и распределения в кимберлитах ксенолитов вмещающих пород. В западном теле трубки Удачная количественные соотношения и распределение рассматриваемых минералов несколько отлича-

ются от таковых в восточном, но основные тенденции сохраняются и здесь. Пространственное распределение серпентина в породах нижнего горизонта восточного и западного тел трубки Удачная существенно отличаются, но в целом его больше в центральной части, что характерно и для кимберлитов трубки Мир. На распределение слюдистых образований влияет как количество алюмосиликатов, так и интенсивность их переработки. В верхних горизонтах трубок за счёт гипергенного изменения флогопита возрастает концентрация хлорита. Наиболее существенные колебания в соотношениях вторичных минералов отмечены в кимберлитах нижних горизонтов кимберлитовых трубок.

Таким образом, в результате проведенных топоминералогических исследований получен богатый материал по количественному распределению преобладающих вторичных минералов в кимберлитовых трубках Якутии и других платформ мира. Установлены отличия в минеральном составе новообразований не только в разных трубках, но и в плане отдельных тел или блоков одной и той же диатремы. Так, в кимберлитовых породах западного тела трубки Удачная вторичные процессы проявились более интенсивно, отчего породы здесь иногда почти полностью переработаны и представляют по сути апокимберлиты. Вторичные изменения пород восточного тела выражены слабо. В кимберлитовой трубке Мир на распределение одних минералов влияет расположение проб относительно контактов тела, содержание других — обратно пропорционально концентрации их прототипов. Но существуют и отдельные участки, в которых отмечены аномальные количества большинства вторичных минералов. К ним следует отнести, например, юго-восточную и восточную часть трубки Мир. Причиной таких аномалий могут быть иные, чем на других участках, геодинамические условия, обусловленные структурно-тектоническими и другими факторами. Установлена неравномерность в серпентинизации и карбонатизации пород, что вызвано в основном чередованием в разрезе блоков пород с различной трещиноватостью. Особенности распределения по площади и по разрезам трубок преобладающих вторичных минералов в значительной мере влияют на физические свойства кимберлитовых пород (крепость, пористость, влажность, объёмный и удельный вес, водонасыщенность, электрическое сопротивление и др.), что в свою очередь определяет особенности их обогащения и извлечения алмазов. Наличие в породах некоторых вторичных минералов может существенно влиять на селективность извлечения алмазов рентгенолюминесцентными методами. Нередко на алмазах в кимберлитах некоторых трубок (Ботуобинская, Нюрбинская и др.) образуются плёнки вторичных новообразований, для разрушения которых при обогащении надо знать их состав и распределение в диатремах. Поэтому построенные карты распределения вторичных минералов позволяют лучше планировать технологический процесс и при необходимости вносить в него определённые коррективы.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗОВ И РЕШЕНИЕ ПОИСКОВЫХ ЗАДАЧ

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский НЦ АН Республики Саха (Якутия), Мирный

nnzinchuk@rambler.ru

В результате проведённых исследований на Сибирской и Восточно-Европейской платформах усовершенствована методика по комплексному исследованию типоморфных свойств алмазов на разных стадиях геологоразведочных работ при прогнозировании, поисках и оценке коренных и россыпных месторождений алмазов. При этом, совместно с В. И. Коптилем (2003 г.) проведена наиболее полная систематизация и обобщение материалов сравнительного исследования минералогии и некоторых физических особенностей алмазов из многих известных кимберлитовых трубок, разновозрастных вторичных коллекторов и россыпей современного возраста указанных древних платформ. Рассмотрены основные аспекты разномасштабного районирования территорий по типоморфным особенностям алмазов, в основу которого положены как региональные, так и локальные признаки. Основными из них являются: характерные особенности алмазов с учетом возможной их трансформации в россыпях, типы первоисточников с анализом морфологического критерия алмазности, механический износ алмазов отдельных типов первоисточников в сочетании с анализом комплекса геолого-структурных, тектоно-магматических, вещество-индикационных, литолого-фациальных и других критериев. Разработаны методика и критерии среднемасштабного минералогического районирования по результатам комплексных исследований этого минерала. Методика основана на результатах покристального изучения алмазов с применением минералогической классификации Ю. Л. Орлова (1963 г.) совместно с комплексными исследованиями физических свойств этих же кристаллов. Выделено четыре типа первоисточников алмаза (алмазных ассоциаций): I тип – алмазы кимберлитового генезиса, характерные для богатых кимберлитовых тел фанерозойского возраста; II тип – алмазы кимберлитового генезиса, характерные для кимберлитовых тел с убогой алмазностью и кимберлитовых жил; III тип – алмазы неясного, предположительно эклогитового генезиса; IV тип – алмазы «импактного» генезиса. На основе проведенного обобщения полученных результатов комплексного исследования алмазов и их ассоциаций по комплексу типоморфных особенностей проведено районирование территории Сибирской платформы и осуществлен прогноз возможных коренных источников и их возможного возраста с учетом ряда критериев (морфологического, структурно-тектонического, палеогеоморфологического и др.). Результаты этого районирования могут служить основой для прогнозирования как новых богатых кимберлитовых тел, так и богатых россыпей с не выявленными типами первоисточников, а также месторождений с повышенным качеством алмазного сырья. Полученные данные позволили разделить Сибирскую алмазную провинцию на четыре суб-

провинции: Центрально-Сибирскую (центральную часть платформы) с преобладанием алмазов I типа первоисточника; Лено-Анабарскую (северо-восток платформы), в основном с преобладанием III типа первоисточника неясного генезиса; Тунгусскую (юго-запад платформы) с преобладанием типичных округлых алмазов «уральского» («бразильского») типа и Алданскую (юго-восток платформы) с единичными и находками округлых алмазов. В пределах Лено-Анабарской алмазной субпровинции по типоморфным особенностям алмазов выделяются две области: Кютюнгинская (с преобладанием алмазов I-го кимберлитового типа первоисточника) и Анабаро-Оленекская (с преобладанием кристаллов III типа первоисточника неясного генезиса). В Тунгусской субпровинции по типоморфным особенностям алмазов также обособляются две алмазные области: Байкитская (включающая северную часть Енисейского кряжа и Байкитскую антеклизу) и Саяно-Тунгусская. Для первой из них характерна множественность источников с преобладанием первого (кимберлитового) типа первоисточника с кристаллами октаэдрического габитуса, для второй – преобладание типичных округлых алмазов «уральского» («бразильского») типа.

Проведёнными исследованиями подтверждается наиболее высокая перспективность на поиски высокоалмазных кимберлитовых тел территории в пределах Центрально-Сибирской субпровинции (Мало-Ботуобинский, Средне-Мархинский, Далдино-Алакитский и Моркокинский алмазные районы), а также Байкитской антеклизы и Молодо-Далдино-Толуопского междуречья, где существуют контрастные ореолы распространения кристаллов октаэдрического габитуса, характерных для высокоалмазных кимберлитовых трубок среднепалеозойского возраста. На основании типоморфных особенностей обосновывается полигенность алмазов из россыпей Мало-Ботуобинского, Средне-Мархинского и Верхнетюнгского районов. Показано различие алмазов из россыпей, приуроченных к Вилюйско-Мархинской зоне глубинных разломов, причём граница разделения последней проходит по водоразделу Ханья-Тюнг. Высказано предположение, что в её северо-восточной части отсутствует продуктивный кимберлитовый магматизм, так как алмазы осадков рек Хахчан и Кюленке по своим типоморфным особенностям практически не отличаются от кристаллов из россыпей юго-восточного и восточного обрамления Анабарской антеклизы, совпадающей с субмеридиальной полосой развития алмазных прибрежно-морских отложений ранневолжского возраста с преобладанием типичных округлых алмазов I разновидности. Сравнительное изучение минералогии и физических свойств алмазов из известных кимберлитовых трубок указывают на четкий типоморфизм их

особенностей, свидетельствующий о своеобразии термодинамических и геохимических условий алмазообразования в отдельных трубках, кустах и кимберлитовых полях. Анализ типоморфных особенностей алмазов из наиболее хорошо изученных кимберлитовых тел позволил обосновать как наличие неоднородностей в строении верхней мантии в пределах провинции (на основе распределения генетических разновидностей алмазов, а также сингенетических твердых включений в них), так и различия в интенсивности проявления эпигенетических процессов, приведших к растворению, коррозии и пластической деформации, для отдельных регионов (или фаз и эпох кимберлитового магматизма на территории провинции). Имеющиеся данные по типоморфизму алмазов из кимберлитовых тел Сибирской платформы доказывают отсутствие горизонтальной концентрической, а также вертикальной зональности в изменении типоморфных особенностей алмазов. В пределах провинции существует несколько площадей, характеризующихся различиями структурного положения, разной глубиной заложения магматических очагов и динамикой проявления кимберлитового магматизма, а также различием окислительных условий, способствующих растворению и коррозии алмазов. Для северо-востока Сибирской платформы предполагается существование невыявленных коренных источников алмазов невыясненного генезиса (кимберлиты, лампроиты и другие типы пород) ещё одной фазы магматизма, имеющей, вероятно, докембрийский возраст, так как значительное количество алмазов из россыпей этого региона характеризуется присутствием признаков древности, присущих известным терригенным алмазоносным докембрийским формациям (Африка, Бразилия и др.). Установлена также связь типоморфных особенностей алмазов с продуктивностью кимберлитов и охарактеризованы свойства алмазов различных эпох кимберлитового магматизма.

На основании результатов детального комплексного исследования минералогии и физических свойств алмазов из россыпей Иркутской области и Красноярского края сделаны выводы об их первоисточниках, что имеет важное значение для определения направления геологоразведочных работ на юге Сибирской платформы, откуда по сути начинались поисковые работы, переместившиеся впоследствии в связи с открытием коренных и россыпных алмазных месторождений в центральную часть платформы. Несомненно, что более перспективной здесь на поиски алмазоносных кимберлитовых трубок среднепалеозойского возраста является территория Байкитской антеклизы, где установлено преобладание кристаллов I разновидности, но и присутствуют ещё две три морфологические группы. Это свидетельствует о полигенности данного ореола, имеющего региональное распространение (протяженность с юго-востока на северо-запад более 100 км), и полихронности кимберлитового магматизма в регионе. Результаты исследования алмазов Тарыдакского карбонового ореола вызывают сомнения в его первичном характере в связи с преобладанием мелких однозернистых обломков

и осколков с механическим выкрашиванием, а также в связи с его сходством с Дьюкунахским каменноугольным ореолом северо-восточного борта Тунгусской синеклизы. Необходимо проведение региональных геологоразведочных работ по определению направлений сноса алмазов в каменноугольные вторичные коллекторы Тычанского, Тарыдакского и Шушукского ореолов на территории Красноярского края.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что в известных кимберлитовых телах северо-востока Сибирской платформы отсутствуют типоморфные для трубок Золотицкого поля Архангельской алмазоносной провинции (ААП) алмазы V и VII разновидностей, которые, однако, пользуются значительным распространением в разновозрастных россыпях данного региона. Это может свидетельствовать о существовании на северо-востоке Сибирской платформы кимберлитов архангельского типа с низкими содержаниями минералов-спутников алмаза, не образующих контрастные шлихо-минералогические ореолы. Это позволило нам сделать предположение о том, что алмазы V и VII разновидностей характерны для кимберлитовых полей краевых частей древних платформ. По изотопному составу углерод алмазов этих разновидностей приближается к рассеянному углероду земной коры, а ассоциация твердых включений в них — эклогитовая, близка к ассоциации включений гроспидитового типа в алмазах.

Важное значение имеет использование типоморфных особенностей алмазов для прогноза типов источников, уровня их потенциальной алмазоносности и качества сырья, а также восстановления экзогенной истории алмазов на пути от коренных источников до мест современного нахождения алмазов на пути от коренных источников до мест современного нахождения в россыпях, в том числе для палеогеографических реконструкций распространения древних продуктивных отложений и выяснения направлений сноса. Проведенное на примере Сибирской платформы минералогическое районирование территорий коренной и россыпной алмазоносности по типоморфным особенностям алмазов показывает возможности проведения локализации перспективных площадей и поиска коренных источников этого минерала, который является значительно более устойчивым в экзогенных условиях по сравнению с другими мантийными образованиями. Выполнение таких исследований необходимо также для определения рационального направления геологоразведочных работ, повышения их качества и эффективности, что может ускорить открытие новых месторождений, интенсификации всех работ, направленных на прирост запасов и, в первую очередь, с повышенным качеством алмазного сырья. Полученные в результате анализа большого фактического материала данные по комплексному исследованию алмазов Сибирской и Восточно-Европейской платформ, принципы районирования территорий могут быть успешно использованы для решения аналогичных или близких задач по другим алмазоносным платформам мира.

ИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЛЬЦИТОВ В ЗОЛОТОРУДНЫХ ЖИЛАХ УЧАСТКА КАЖИМЬЮ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

Н. Н. Зыкин¹, Н. В. Сокерина²

¹Московский государственный университет, Москва

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

sokerina@geo.komisc.ru

Полисульфидное оруденение на участке Кажимью приурочено к невыдержанным по простиранию хлорит-кальцит-кварцевым жилам и прожилкам. При полевых наблюдениях и при изучении шлифов под микроскопом между минералами жил наблюдается следующее временное взаимоотношение: хлорит → кварц к/з → кальцит → кварц м/з + сульфиды. Кальцит встречается практически постоянно и часто тяготеет к зонам с сульфидной минерализацией, с которой, в свою очередь, связана золоторудная минерализация. Для выявления источника вещества кальцитов образований нами был изучен изотопный состав углерода и кислорода кальцитов. Кальцит отбирался на различных гипсометрических уровнях зон оруденения. Результаты изотопных исследований приведены в таблице.

Как можно видеть (см. таблицу), изотопный состав кислорода и углерода кальцитов зоны оруденения показывает значительные отличия. При этом, очевидно, что изотопный состав как углерода, так и кислорода кальцитов внутри отдельных зон практически идентичен, а изменения в составе одного элемента сопровождаются одновременным изменением изотопного состава другого. Таким образом, различие геохимических свойств кальцитов, отобранных на различных гипсометрических уровнях, по всей видимости, отражает наличие геохимической зональности в пределах зоны оруденения в целом.

Углерод. Изотопный состав углерода кальцитов из кварц-кальцитовых жил зоны оруденения нижнего гипсометрического уровня чрезвычайно выдержан,

что указывает на единый источник поступления углерода и стабильность термобарических условий при формировании кальцита. Согласно данным ряда исследователей [1–3], значения $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ (PDB) соответствуют изотопному составу углерода карбонатов ($\delta^{13}\text{C} = -(2\div 8)\text{‰}$, PDB), а также составу углерода большинства алмазов ($\delta^{13}\text{C} = -(3\div 7)\text{‰}$, PDB), т.е. свидетельствуют в пользу глубинного (мантийного) источника углерода кальцитов.

Углерод кальцитов из зоны оруденения, находящейся гипсометрически выше, характеризуется значительным обеднением тяжёлым изотопом ($\delta^{13}\text{C} = -(11.7\div 14.3)\text{‰}$, PDB) по сравнению с кальцитами нижерасположенной зоны ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср.}} = -6.7\text{‰}$, PDB), а также невыдержанностью состава кальцитов внутри самой зоны ($\delta\text{C} = 2.6\text{‰}$). Полуколичественный анализ химического состава кальцитов двух зон различий между ними не выявил. В тоже время было установлено, что в кальците верхней зоны оруденения часто наблюдаются включения тонкораспылённого графитоидного вещества. Таким образом, пониженные значения $\delta^{13}\text{C}$ кальцитов этой зоны и невыдержанность изотопного состава их углерода, по нашему мнению, можно объяснить контаминацией углерода глубинного источника углеродом биогенного происхождения из вмещающих осадочных толщ.

Кислород. Изотопный состав кислорода кальцитов внутри отдельных участков довольно выдержан, но, как и по углероду, для разных участков показывает значительные отличия, что также может отражать

Результаты исследований изотопного состава углерода и кислорода кальцитов участка Кажимью

№ п.п.	№ образца	Описание	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
1	652205-11	Кальцит из кварц-кальцитовой жилы с сульфидной минерализацией. Абсолютная отметка точки отбора 310 м над уровнем моря. Наблюдается видимое золото	-6.8	+9.9
2	652205-1	— // —	-6.7	+10.6
3	652205-3	— // —	-6.8	+10.6
4	652205-9	— // —	-6.9	+9.6
5	652205-8	— // —	-6.7	+9.8
6	117406	Кальцит из кварц-кальцитового желвака с сульфидной минерализацией. Абсолютная отметка точки отбора 430 м над уровнем моря. По данным атомно-адсорбционного анализа в сульфидах установлено золотое оруденение	-11.7	+13.2
7	117003	— // —	-14.3	+13.0

существование геохимической зональности в пределах общей рудной зоны.

Очевидно, что при образовании кальцитов на формирование изотопного состава их кислорода могли оказывать влияние кислород вмещающих пород, кислород водной фазы гидротермальных растворов и кислород магматического расплава. По сравнению с изотопным составом кислорода как пресноводных, так и морских карбонатов, кальциты из жильных образований обеих зон оруденения участка Кажимью характеризуются пониженными значениями $\delta^{18}\text{O}$. Согласно данным Г. Тейлора [4] и исходя из представлений о геохимическом равновесии, изотопный состав кислорода водной фазы минералообразующего флюида при установленных температурах формирования кальцита (243 °С) и температур гомогенизации кварца (200–400 °С), имел положительные значения и характеризовался диапазоном $\delta^{18}\text{O} = +(3\pm 6)\text{‰}$ (SMOW) и $\delta^{18}\text{O} = +(7\pm 22)\text{‰}$ (SMOW), характерных для магматических и терригенноосадочных образований, соответственно. Таким образом, очевидно, что формирование изотопного состава кислорода минералообразующих растворов контролировалось как

кислородом магматического источника, так и кислородом вмещающих пород, а также высокими температурами растворов при низких отношениях w/g (вода/порода).

Исходя из полученных данных, можно заключить, что формирование кальцитовых образований на изученном участке произошло в период внедрения кислых интрузивов. Сульфидное оруденение формировалось в апикальных частях интрузивных тел и, скорее всего, имеет зональное распределение.

Литература

1. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968, 226 с.
2. Рай Р., Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977. С. 176–212.
3. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
4. Тейлор Г. П. Изотопы кислорода в минералах гидротермальных месторождений // Геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1970. С. 100–128.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ЛОНСДЕЙЛИТА И АЛМАЗА ИЗ КУМДЫКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАЗАХСТАН)

С. И. Исаенко¹, Т. Г. Шумилова¹, Е. Майер²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

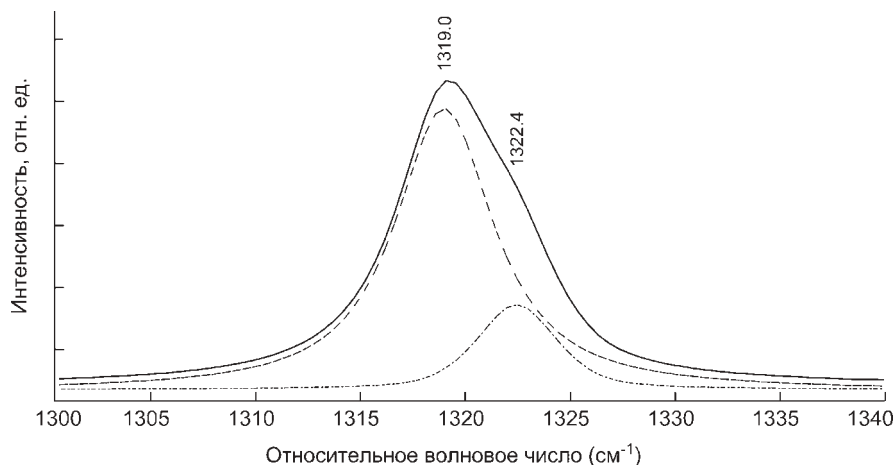
²Центральный фонд электронной микроскопии, Ахенский университет, Германия

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) были исследованы образцы углеродной минерализации из Кумдыкольского месторождения алмазов (Казахстан), в которых ранее методом ПЭМ был обнаружен монокристаллический лонсдейлит [1].

Размер проанализированных частиц составляет 1–5 мкм. Исследования проводились на рамановском

спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров: Ar⁺ лазер ($\lambda = 514$ нм), (P – 1–10 мВт), решетка спектрографа – 1800 ш/мм, конфокальное отверстие – 300 мкм, щель спектрометра – 100 мкм, время экспозиции – 1 с., количество циклов накопления сигнала – 10.

Зарегистрированные спектры КР для дальнейшей математической обработки были разложены на со-



Спектр КР лонсдейлита из Кумдыкольского месторождения (Казахстан).

Сплошная линия – спектр КР, пунктир – результат декомпозиции спектра КР на компоненты Гаусса-Лоренца

ставляющие компоненты с помощью программного обеспечения LabSpec 5.36 функцией Гаусса-Лоренца. Проведенный анализ положения и полуширины полос спектров КР в диапазоне 1300–1340 см⁻¹ указывает на наличие в проанализированных образцах собственно лонсдейлита, лонсдейлита и алмаза, алмаза и нанокристаллического алмаза. На рисунке приведен один из спектров, который по спектральным характеристикам полос (первая – 1319 см⁻¹, FWHM=5.7 см⁻¹, вторая – 1322.4 см⁻¹, FWHM=4.5 см⁻¹) соответствует высококристаллическому лонсдейлиту. В соответствии

с данными Ву [2] полосы 1319.4 и 1322.4 см⁻¹ могут быть отнесены к рамановским модам E_{1g} и A_{1g} соответственно.

Литература

1. *Wu B. R.* Structural and vibrational properties of the 6H diamond: First-principles study. *Diamond & Related Materials*, 2007. V. 16. P. 21–28.
2. *Шумилова Т. Г., Майер Е., Исаенко С. И.* Природный монокристаллический лонсдейлит // Доклады РАН (в печати).

КВАРЦЕВЫЕ ПЕСКИ РЕСПУБЛИКИ КОМИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Е. П. Калинин

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

Республика Коми (РК) располагает 107 месторождениями песков с общими балансовыми запасами по кат. А+В+С₁ 292 млн 776 тыс. м³ (по состоянию на 01. 01. 2003 г.). Из этих 107 месторождений 64 месторождения (58 %) имеют промышленные запасы 161 млн 519 тыс. м³ и находятся в стадии эксплуатации [5–7].

Месторождения кварцевых песков находятся главным образом на юге РК, в пределах Усть-Вымского и Сысольского районов в континентальных отложениях среднеюрского возраста [2, 3, 8]. По минеральному составу пески делятся на полимиктовые и олигомиктовые, последние более чем на 90 % состоят из зерен кварца. Имеющееся в РК разнообразие минеральных типов песков позволяет относить их к следующим промышленным типам: пески стекольные, пески строительные, пески для силикатных изделий, пески формовочные.

Пески стекольные пригодны в первую очередь для производства стекла и не менее чем на 95 % состоят из зерен кварца. В РК имеется пять месторождений и девятнадцать проявлений стекольных песков. Наиболее крупные из них — Чернокурка-1 и Тибер-Ибское оценены по кат. А+В+С₁. Три месторождения: Благоево, Межогское и Слудское оценены по кат. С₂. Всего разведанных запасов — 9 млн 435 тыс. м³, по кат. С₂ — 26 млн 171 тыс. м³. Девятнадцать проявлений имеют ресурсы стекольных песков 4 072 497 тыс. м³ [9]. Крупные разведанные запасы стекольных песков располагаются главным образом в Усть-Вымском районе и приурочены к среднеюрским отложениям.

На примере наиболее детально изученного и опробованного месторождения Чернокурка-1 установлено, что кварцевые пески после дополнительного обогащения методами оттирки, магнитной сепарации и флотации пригодны для производства стекла с высоким светопропусканием, полированного технического стекла для авиационной и автомобильной про-

мышленности, оконного и светотехнического стекла, химической посуды, высококачественной стеклотары, бутылочного стекла. Кварцевый концентрат при последующем обогащении может использоваться для изготовления ряда ответственных видов стеклоизделий и керамики [2, 3].

Пески строительные при соблюдении требований стандарта и ТУ [4] пригодны для изготовления бетона, строительных растворов, балластного слоя железнодорожных путей, строительства автодорог. Пятнадцать месторождений строительных песков сосредоточены главным образом в Сыктывдинском районе РК, в бассейне р. Сысолы [8]. Восемь месторождений разрабатывалось главным образом для нужд дорожного строительства.

Пески для силикатных изделий представлены 9 месторождениями, главным образом в Сыктывдинском и Усть-Вымском районах. Три месторождения разрабатывались в прошлые годы Управлением капитального строительства г. Сыктывкара, трестом Комипромжилстрой, Управлением Печорстрой. Пески пригодны для производства силикатного кирпича марок от «75» до «200», силикатных бетонов марок «100» и «150», ячеистых бетонов марок от «25» до «75», силикатных изделий, для кладочных и штукатурных растворов [9]. На балансе Комигеолфонда находится 3 месторождения силикатных песков (Кочче-Ягское, Кочпон и Остров Зеленец) с совокупными разведанными балансовыми запасами 21 271 тыс. м³ и они являлись сырьевой базой для Сыктывкарского завода стеновых материалов.

Пески формовочные — кварцевые или полевошпатовые применяются в литейном производстве в качестве основной составляющей формовочных смесей. Согласно требованиям ГОСТ 2138(1) расплавленный металл заливается в формы, приготовленные из искусственной смеси кварцевого песка и глины или природного песка, имеющего в своем составе глину.

Заливка металла производится во влажные или высушенные формы [4].

Необходимость в формовочных песках в РК появилась до 60-х годов XX века, когда начало разрабатываться Кузьельское месторождение как источник формовочных песков для нужд Нювчимского чугунолитейного завода. В наши дни, начиная с мая 2005 года ЗАО «Северметалл» возобновил работу литейного цеха в г. Сыктывкаре проектной мощностью 5000 т стального и чугуна в год. Годовое потребление формовочного кварцевого песка при выходе производства на проектную мощность составит 5–8 тыс. т. Руководство «Северметалла» просило Институт геологии Коми НЦ УрО РАН дать информацию о наличии формовочных песков в РК и окрестностях Сыктывкара [1]. Лабораторно-технологические исследования кварцевых песков месторождения Чернокурка-1 показали, что они могут применяться даже в небогатом виде в литейном производстве в качестве формовочного материала при изготовлении литейных форм. Институты «Гипронеруд» и «Гипростекло» в недавнем прошлом рекомендовали произвести промышленное освоение месторождения Чернокурка-1 путем добычи кварцевого песка и обогащения его до марки ВС-050-1. Первоначальная мощность горно-обогатительного комбината определялась в объеме 150 тыс. т в год, а в перспективе — до 250 тыс. т в год. Разведанные запасы месторождения по кат. С₁ составляют 5 345 тыс. т, что обеспечило бы работу ГОКа в течение 22 лет [3]. Годовое потребление кварцевого песка ЗАО «Северметалл» составляет 5–8 тыс. т, что может быть полностью удовлетворено имеющимися промышленными запасами месторождения Чернокурки на десятки лет. Дополнительной сырьевой базой для литейного производства могут явиться месторождения песков для силикатных изделий и строительных песков, особенности гранулометрического и минералогического состава которых близки к таковым для кварцевых песков южных районов РК. Кроме стекольной и металлургической промышленности, кварцевые пески пригодны для керамического производства в качестве отошителя.

Институт геологии ознакомил руководство ЗАО «Северметалл» со всеми аналитическими материалами по всем видам песков РК. В случае необходимости лабораторно-технологических исследований пес-

ков для нужд литейного производства предложено использовать лабораторную базу Института геологии Коми НЦ УрО РАН [1].

Литература

1. Бурцев И. Н., Калинин Е. П. Перспективы использования кварцевых песков Республики Коми для литейного производства. Авторская справка (39 м.п. стр. и карта). Научный архив Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2005.
2. Василевский Н. Д. Поиски и поисково-оценочные работы на стекольные пески в южных районах Коми АССР. Комигеолфонд (инв. № 10848). Сыктывкар, 1992.
3. Василевский Н. Д. и др. Отчет о предварительной разведке месторождения кварцевых песков «Чернокурка-1». Комигеолфонд (инв. № 11041). Сыктывкар, 1997.
4. Григорович М. Б., Блоха Н. Т. Словарь по минеральному сырью для промышленности строительных материалов. М.: Недра, 1976. 88 с.
5. Калинин Е. П. Минерально-сырьевые ресурсы стройматериалов Республики Коми // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: Материалы II Международной конференции. Петрозаводск, 2005. С. 87–90.
6. Калинин Е. П., Калинин Э. П. Современное состояние минерально-сырьевой базы Республики Коми (песчано-гравийные смеси, пески) на 01. 01. 1998 г. Архив Коми НЦ УрО РАН (Ф. 2. Оп. 3. Д. 434). Сыктывкар, 1999. 58 м. п. стр.
7. Калинин Е. П., Калинин Э. П. Строительные материалы южных районов Республики Коми по состоянию на 01. 01. 2000 г. Архив Коми НЦ УрО РАН (Ф. 2. Оп. 3. Д. 531). Сыктывкар, 2001. 24 м. п. стр.
8. Калинин Э. П., Матюхина Э. А. Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Коми АССР м-ба 1 : 1 000 000. Министерство геологии РСФСР. Геологический фонд РСФСР. М., 1986. 516 с.
9. Топорков В. Г. Составление карты месторождений строительных материалов Республики Коми м-ба 1 : 500 000. Отчет в 5-ти томах. Комигеолфонд (инв. № 15224). Ухта, 2003.

МИНЕРАЛОГИЯ РОССЫПНОГО ЗОЛОТА УКРАИНЫ

М. С. Ковальчук

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

kms1964@ukr.net

Золото является распространенным минералом в разновозрастных и разногенетических осадочных образованиях Украины. Рассыпное золото Украины представлено несколькими разновидностями: амальгамой (Складчатые Карпаты); мальдонитом (Украинский щит); электрумом (Закарпатский прогиб, Складчатые Карпаты, Волыно-Подольская плита, Донбасс, Крым); медьсодержащим электрумом (Волыно-Подольская плита, Донбасс); медистым золотом (Волыно-Подольская плита, Донбасс, Украинский щит, Крым); аргентокупроауритом и аргентоаурикупридом (Волыно-Подольская плита, Донбасс); ртутистым (Закарпатский и Предкарпатский прогибы, Складчатые Карпаты, Волыно-Подольская плита, Донбасс, Крым), висмутсодержащим (Украинский щит), стибийсодержащим (Складчатые Карпаты), свинецсодержащим (Складчатые Карпаты), платиносодержащим (Донбасс) золотом.

Морфология россыпного золота очень пестрая (рисунок). Золото в россыпях представлено: хорошо ограненными совершенными кристаллами октаэдрической, кубооктаэдрической и ромбодекаэдрической формы; сростками хорошо ограненных кристаллов; несовершенными, обезображенными монокристаллами и их сростками; деформированными, иногда сплюснутыми или удлинёнными в определенных кристаллографических направлениях кристаллами трех-, четырехгранной формы; дендритоидами; закономерными сростками кристаллов; округло-, угольчатопластинчатыми индивидами и дискоидами; проволоко-, ленто-, крючко-, шаро- и комкообразными зернами; плотными и пористыми шарообразными зернами; двулистниками и трилистниками; булаво-, гантеле-, веретенообразными индивидами; сложными полиморфными образованиями неправильной и экзотической форм; зернами гемиидиоморфной формы и зернами с автоэпитаксическими наростами; разной формы зернами псевдонатечной (гелеподобной) морфологии; разной формы зернами сегрегационного строения.

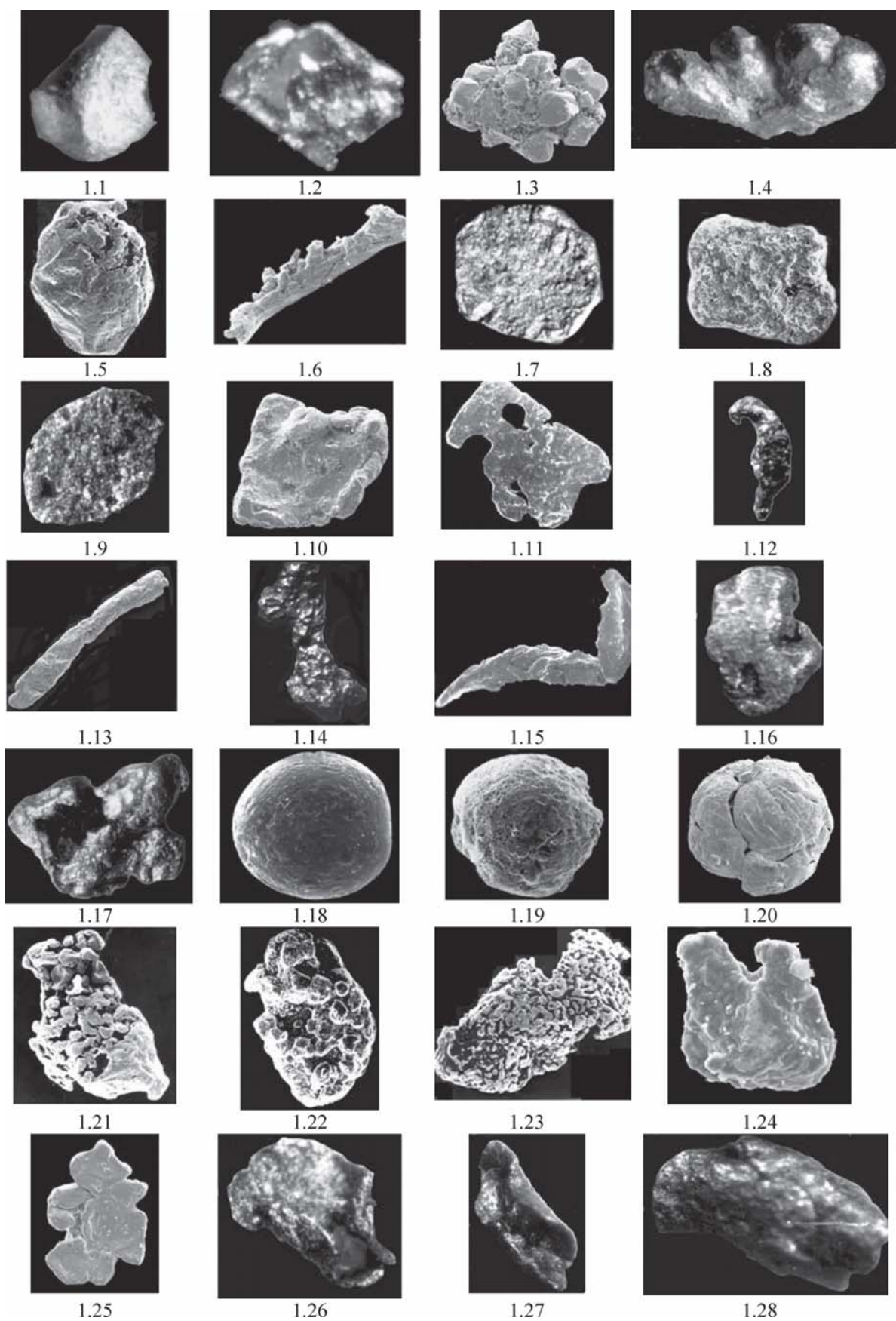
В россыпях часто встречается новообразовавшееся золото, которое представлено зернами с широким диапазоном форм на поверхности обугленных органических остатков, гидроксидов железа и марганца; псевдоморфозами золота по органическим остаткам; высокопробными оболочками на россыпном золоте и т. д.

Все разнообразие форм является или унаследованным, или приобретенным в экзогенных условиях. Попав в поверхностные условия, золото сохраняет большинство первичных признаков. Близкий снос и быстрое захоронение золотинок обуславливают сохранение его первичной морфологии и химического состава. Вместе с тем под влиянием механических, химических и биологических факторов, золото испытывает существенные изменения, которые частично,

или полностью стирают реликтовые признаки коренного золота. Изменение морфологии происходит при отдалении от коренных источников и проявляется в высвобождении от минеральных сростков, уплотнении, появлении на поверхности царапин, механическом износе, развальцовывании, изгибе краев, скручивании, а также в появлении внутризерновых деформаций. Изменение морфологии обусловлено прежде всего физико-химическими свойствами минералов, которые содержат золото, или образуют с ним сростки; размером и первичной морфологией золота; гидрологическим режимом водного потока; продолжительностью, дальностью и формой переноса; составом и количеством терригенного материала; характером плотика. В частности, вследствие трансформации кубооктаэдры золота приобретают форму уплощенных комков; сильно обезображенные по нескольким кристаллографическим направлениям кристаллы — трех-, четырех-, шестиугольных пластинок; гантелевидные сростки кубооктаэдрических кристаллов — гантелевидных комков; дендриты — проволоковидных зерен и толстопластинчатых зерен с кружевными срезанными краями; проволоковидные зерна и удлинённые пятерники — удлинённых пластинок. Для россыпного золота ярко выражен процесс механического изгиба краев зерен, скручивания золотинок с образованием трубчатого золота и его дальнейшим развальцовыванием. Установлены зерна золота, которые испытали многократное загибание, скручивание и сплющивание.

Рельеф поверхности золота разный на двух уровнях его проявления. На макроуровне — это хорошо выраженные унаследованные и приобретенные скульптуры и их комбинации: золото с некорродированной и слабокорродированной, ровной, блестящей поверхностью; золото, на поверхности которого наблюдаются многочисленные отпечатки граней других минералов; золото, на поверхности которого встречаются многочисленные кратеры взрыва газово-жидкостных включений; золото с корродированной, шагреновой, матовой поверхностью; золото с механическими шрамами, дырочками; золото со срезанными, обмятыми краями и механическими загибами, перегибами, скручиваниями; автоэпитаксические наросты золота на золоте.

Продолжительное механическое преобразование золота в флювиальной обстановке стимулирует постепенное преобразование и внутреннего строения минерала. Глубокие преобразования испытывают тонкие периферийные зоны зерен, где в структуре золота наблюдаются признаки гипергенного преобразования в виде высокопробных прожилков и тонких спорадических окаймлений, которые указывают на периоды изъятия минерала из процесса седиментогенеза. Следы стирания и уплотнение высокопробных окаймлений указывают на повторное их вовлечение в про-



Разнообразие морфологии россыпного золота Украины: 1.1–1.4 – кристаллы и их сростки; 1.5 – зерно гипидиоморфной формы; 1.6 – дендритоид; 1.7–1.11 – зерна пластинчатой формы; 1.12–1.15 – зерна удлиненной формы; 1.16–1.17 – комковидные зерна; 1.18 – шарообразное плотное зерно; 1.19 – шарообразное пористое зерно; 1.20 – шарообразное зерно, образованное вследствие завива краев золотинки; 1.21–1.22 – гемидиоморфные зерна; 1.23 – зерно сегрегационного строения; 1.24 – зерно псевдонатечной (гелеподобной) морфологии; 1.25 – розвальцованный сросток кристаллов; 1.26–1.28 – процесс скручивания пластинки золота в трубочку

цесс седиментогенеза. В золоте дальнего переноса наблюдаются искривленные двойники, линии скольжения, удлинение и распад зерен.

Для россыпного золота характерна неоднородность и прослеживается четкая связь между пробой минерала и его внутренним строением. Отмечаются зерна неоднородного строения, в которых как реликты хранятся участки раннего высокопробного золота, а также прожилки и наросты низкопробного золота, которое образовалось вследствие диффузного преобразования раннего высокопробного. В краевых частях зерен, вследствие электрохимической коррозии их поверхности, образовывается мелкозернистое

высокопробное золото. Для золота характерна разнотельная структура перекристаллизации. Иногда мелкозернистые структуры перекристаллизации наблюдаются в пределах всего среза зерен, а одиночные более крупные первичные зерна хранятся в виде реликтов.

Пробность россыпного золота изменяется в широких пределах (от 411 до 1000 ‰); размер — от пылевидного до аномально крупного (микросамородки до 10 мм и более поперечнике), однако преобладают зерна размером 0.1–0.25 мм. Содержание золота в россыпях в отдельных случаях достигает промышленных значений.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОНАЦИТОВ В КАРБОНАТИТАХ КОСЬЮСКОГО МАССИВА (СРЕДНИЙ ТИМАН) И О. ФУЭРТЕВЕНТУРА (ИСПАНИЯ)

Н. С. Ковальчук

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kovalchuk@geo.komisc.ru

Монацит является одним из наиболее распространенных редкоземельных фаз как в косьюских, так и в канарских карбонатитах. Его минералогические и геохимические особенности в последнее время все чаще используются для установления условий пороодо- и рудообразования [1–4]. С целью установления особенностей образования косьюских карбонатитов нами был проведен сравнительный анализ геохимических особенностей монацитов из косьюских и канарских карбонатитов с использованием микронзондового анализа. Исследования проводились в ИГ Коми НЦ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link, ISIS-300, аналитик В. Н. Филиппов.

Ранее было установлено, что косьюские и канарские карбонатиты относятся к принципиально разным генетическим типам, так как первые представляют собой продукты метасоматической карбонатизации силикатных магматитов щелочно-базитового и (чаще) щелочно-гипербазитового состава [5]. Канарские же карбонатиты относятся к классическим (магматическим) карбонатитам [6]. Несмотря на различие генезиса данных объектов, монациты имеют одинаковый набор редкоземельных элементов [6–8].

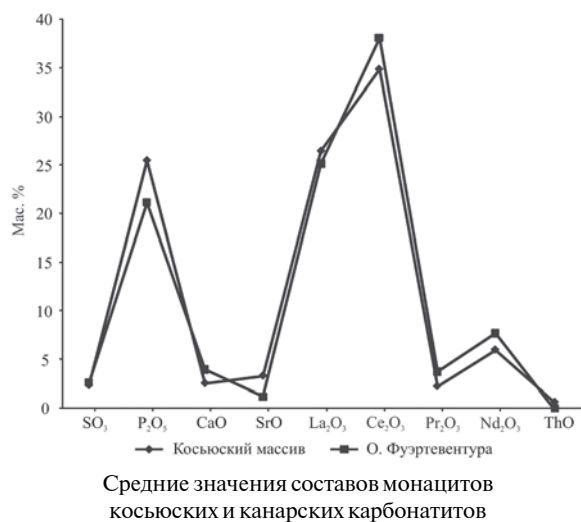
Состав монацитов из косьюских карбонатитов характеризуется существенной изменчивостью соотношений как основных минералообразующих компонентов, так и примесей. Содержание La_2O_3 находится в пределах от 15.43 до 34.11 мас. %, при содержании Ce_2O_3 28.59–39.73 мас. %. Постоянной примесью является Nd_2O_3 , концентрации которого лежат в пределах от 2.61 до 11.88 мас. %. Часто встречается Pr_2O_3 , с содержаниями до 3.91 мас. %. Также отмечаются примеси CaO (0.92–5.97 мас. %), SrO (до 5.16 мас. %) и ThO (до 2.51 мас. %). В некоторых слу-

чаях в монацитах обнаруживается относительно высокое содержание серы (в пересчете на SO_3 — 4.70 мас. %). По соотношению главных минералообразующих компонентов (Ce_2O_3 и La_2O_3) в косьюских карбонатитах выделяются три основные разновидности монацита: монацит-(La), монацит-(Ce) и монацит-(CeLa).

Монацит канарских карбонатитов характеризуется значительно меньшими величинами La_2O_3 , которые лежат в пределах 13.67–29.85 мас. %. Содержание Ce_2O_3 составляет широкие вариации значений: от 16.79 до 58.74 мас. %. В качестве основных примесей отмечается присутствие Nd_2O_3 (3.47–13.32 мас. %) и Pr_2O_3 (до 5.63 мас. %) и CaO . Иногда встречается SrO , содержание которого достигает 1.26 мас. %. По некоторому незначительному преобладанию одного из элементов выделены монацит-(Ce) и монацит-(La).

Несмотря на то, что сравниваемые объекты относятся к генетически разным типам монациты косьюских и канарских карбонатитов характеризуются одинаковым набором редкоземельных элементов. На диаграмме (см. рисунок) средних значений составов монацитов обнаруживается аналогичный характер соотношения элементов в составе монацитов сравниваемых объектов.

Таким образом, на данном этапе исследований удалось установить, что монациты в канарских и косьюских карбонатитах имеют одинаковый набор элементов — примесей. Можно предположить, что идентичный характер соотношения элементов в составе монацитов сравниваемых объектов связан с аналогичным по глубине источником вещества. А различия в вариациях концентраций элементов в монацитах, вероятно, связаны с особенностями термодинамических условий формирования объектов.



Автор выражает благодарность Т. Г. Шумиловой за предоставленный материал и научные консультации.

Литература

1. Репина С. А. Монацит как индикатор геологических процессов при формировании кварцевых жил месторождения Желанное (Приполярный Урал) // Записки РМО, 2007. № 4. С. 81–96.
2. Кунц А. Ф., Козырева И. В. Монацитовая минерализация Североуральско-Тиманского региона // Минералогия Урала-2007. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. С. 237–240.

3. Никулова Н. Ю., Филлипов В. Н., Швецова И. В., Боброва А. Ю. Золото-редкоземельная минерализация в алькесвожских псефитах участка «Руины» (Приполярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006. №12. С. 2–6.

4. Колонин Г. Р., Никандров С. Н., Колмогоров Ю. П. и др. Типохимические особенности редкоземельной составляющей монацитов как отражение условий их образования // Геохимия щелочных пород: школа «Щелочной магматизм Земли»: Тезисы семинара. СПб, 2008.

5. Костюхин М. Н., Степаненко В. И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона. Л.: Наука, 1987. С. 151–205.

6. Шумилова Т. Г. Карбонатиты острова ФуэртеVENTУРА (Канарский архипелаг, Испания) как особый тип алмазоносных пород / Отв. редактор А. М. Пыстин // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 248–261.

7. Шумилова Т. Г., Козырева И. В., Ковальчук Н. С. Минералогические особенности монацита косьюских карбонатитов на микроуровне // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда РК. Сыктывкар: Геопринт, 2009. Т. II. С. 431–432.

8. Ковальчук Н. С., Шумилова Т. Г., Козырева И. В. Минералогия редкоземельных фаз косьюских карбонатитов // Минералогическая интервенция в макро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 296–297.

РЕДКИЕ АРСЕНАТЫ НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ

И. В. Козырева, И. В. Швецова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kozyreva@geo.komisc.ru

Арсеногорсейксит, вейлерит и дюссертит – сложные арсенаты бария, железа и алюминия с соответствующими химическими формулами $\text{BaAl}_3\text{AsO}_3\text{H}(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F})_6$, $\text{BaAl}_3\text{H}[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2(\text{OH})_6$ и $\text{BaFe}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$ – считаются очень редкими минералами. Относятся к подгруппе крандаллита группы алунита. Арсеногорсейксит и вейлерит был найден в Германии, первый назван по его связи с горсейкситом и присутствию мышьяка, второй – по месту находки. Дюссертит впервые был обнаружен в провинции Константин в Алжире и назван по фамилии горного инженера Desire Dussert. Минералы описаны в виде корочек из плоских таблитчатых кристаллов, пучков и розетковидных агрегатов, мелких друз фиштакново-зеленой, желтоватой и белой окраски в ассоциации со скородитом, арсениосидеритом и карминитом (рис. 1) [2]. Нами эти арсенаты были обнаружены в марганцовистом стяжении в каре оз. Грубепендиты в виде микровключений (рис. 2). Вмещающими породами для стяжения являются апориолитовые пиррофиллит-серицитовые сланцы, развитые на контакте ри-

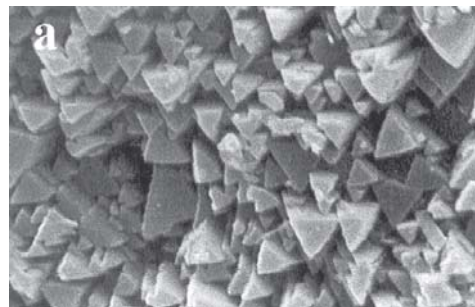


Рис. 1. Субкристаллы вейлерита

фей-вендских доуралит и палеозойских уралит, где наблюдается сложное чередование метаморфизованной коры выветривания по кислому и основному субстратам и клиньев базального горизонта алькесвожской толщи (конгломерато-гравелито-песчаниковые породы). В стяжении в качестве породообразующих минералов присутствуют кварц, плагиоклаз, эпидот, пьомонит; второстепенных – мусковит, браунит, пирролизит, родохрозит, спессартин; аксессуарных – ге-

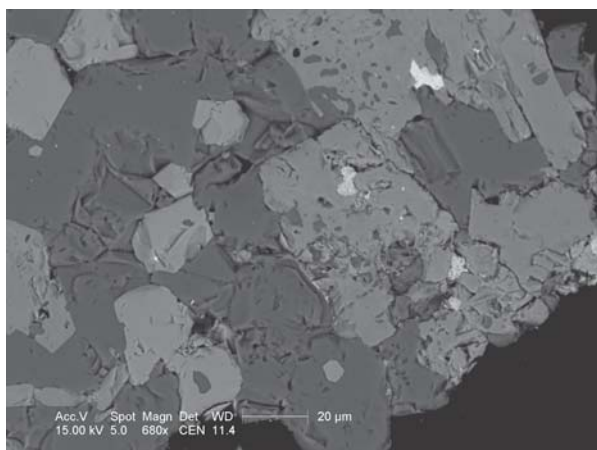


Рис. 2. Включения дюссерита (белое) в зерне, сложенном браунитом (серое) и кварцем (темно-серое)

матит, лейкоксен, сфен, циркон, арденнит, ксенотим, черновит, гаспарит, скородит, арсениосидерит, барит, стибиильменорутит, молибдошеелит. Химические составы исследуемых минералов представлены в табл. 1 и 2. Сравнение стандартных и проанализированных нами минералов показывает, что их составы довольно близки, кроме того, наблюдаются фазы, которые можно отнести к членам ряда вейлерит–дюссерит. Эмпирические формулы, рассчитанные по катионам, выглядят следующим образом:

$\text{Ba}_{0.70}(\text{Al}_{2.48} \text{Fe}_{0.75})_{3.23} \text{H}[(\text{As}_{1.82} \text{P}_{0.25})_{2.07} \text{O}_4]_2 (\text{OH}, \text{F})_6$ – арсеногорсейскит (состав 2 в табл. 2) – следует отметить, что мы располагали данными только по содержанию As^{5+} ;

$(\text{Ba}_{0.85} \text{Pb}_{0.11})_{0.96} \text{Fe}_{3.04} \text{H}[(\text{As}_{1.83} \text{P}_{0.05})_{1.88} \text{O}_4]_2 (\text{OH})_6$ – дюссерит (состав 1 в табл. 2);

Таблица 1

Химические составы арсеногорсейскита, вейлерита и дюссерита, % [2]

Компонент	Арсеногорсейскит	Вейлерит	Дюссерит
Al_2O_3	25.96	26.50	
Fe_2O_3	9.96		35.87
P_2O_5	3.01	6.15	
As_2O_3	16.79		
As_2O_5	14.63	29.87	34.42
BaO	26.02	26.56	22.96
H_2O	9.94	10.92	6.74
F_2O	1.61		
Сумма	97.28	100.00	100.00

Таблица 2

Химические составы арсеногорсейскита, дюссерита и промежуточных фаз, % (результаты получены нами)

Компонент	1	2	3	4
Al_2O_3		21.04	18.57	2.67
Fe_2O_3	36.71	9.96	15.83	34.66
P_2O_5	0.52	2.92	2.13	0.72
As_2O_5	31.80	34.82	33.41	29.36
BaO	19.61	17.84	16.31	17.40
PbO	3.86		2.03	
Сумма	92.50	86.58	88.28	84.81

Примечание. 1 – дюссерит (среднее по 4 анализам), 2 – арсеногорсейскит (среднее по 2 анализам), 3 и 4 – промежуточные фазы. Анализы выполнены на сканирующих электронных микроскопах JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link (аналитик В. Н. Филиппов, Сыктывкар, Россия) и Philips XL30 с приставкой ЭДС типа Sapphire (аналитик И. О. Галускина, Сосновец, Польша). Низкие суммарные значения обусловлены присутствием в составах минералов гидроксильных групп, не определяемых анализом, а также микронными размерами выделений. Определение As_2O_3 не предусмотрено методикой.

$(\text{Ba}_{0.64} \text{Pb}_{0.05})_{0.69} (\text{Al}_{2.19} \text{Fe}_{1.19})_{3.38} \text{H}[(\text{As}_{1.75} \text{P}_{0.18})_{1.93} \text{O}_4]_2 (\text{OH})_6$ и $\text{Ba}_{0.79} (\text{Fe}_{3.01} \text{Al}_{0.36})_{3.37} \text{H}[(\text{As}_{1.77} \text{P}_{0.07})_{1.84} \text{O}_4]_2 (\text{OH}, \text{F})_6$ – члены ряда вейлерит–дюссерит (составы 3 и 4 в табл. 2).

Образование арсеногорсейскита, вейлерита, дюссерита и их разновидностей обусловлено минералогическими и геохимическими особенностями метаморфических пород, сформировавшихся на докембрийском субстрате и преобразованных гипергенными процессами в кембрийскую эпоху выветривания [1]. Аномальность по мышьяку, характерная для пород кислого состава данного региона, и присутствие аксессуарных барита, скородита и арсениосидерита явились благоприятными факторами для формирования этих редких арсенатов

Литература

1. Козырева И. В., Швецова И. В., Кетрис М. П. Находка Mn-скородита в метаморфических сланцах Приполярного Урала // Доклады АН, 2001. Т. 376, № 2. С. 224–228.
2. <http://webmineral.com/data>
3. Perroud P. Drei Arsenate vom Cap Garonne // Schweizer Strahler, 1989. Vol. 8. № 6. P. 245–257.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ МАРГАНЦЕВОГО ОРУДЕНЕНИЯ НОВОГО ТИПА

А. В. Кокин

Институт мировой экономики СКАГС, Ростов-на-Дону

alex@avkokin.ru

Новый промышленно перспективный тип сульфидно-марганцевой минерализации, открытый на Высокогорном рудном поле в Восточной Якутии [1], практически нацело (92–98 %) сложен алабандином, характеризующаясь устойчивыми концентрациями марганца на уровне 48–57 % как по простиранию, так и по падению рудных тел. Вертикальный размах алабандиновой минерализации, выявленный по коренным выходам, составляет 400 м. По простиранию жильные тела и зоны с алабандиновой минерализацией прослеживаются вдоль субмеридионального Главного разлома на расстояние до 5.5 км.

Месторождение характеризуется блоковым строением (рис. 1), в геологическом разрезе выделяются два структурных яруса. Нижний ярус сложен псаммито-алевритовыми отложениями P_2 (менкеченская и чамбинская свиты) мощностью более 500 м. На него с угловым и стратиграфическим несогласием залегает верхний ярус, состоящий из вулканогенных образований дюстачанской и когарской серий — лав, туфолав и туфов андезитов, дацитов и риолитов, датирующихся K_{1-2} . Соответствующий субвулканический комплекс представлен дайковыми телами гранодиорит-порфиров, а также штоками и некками риодацитов и гранитов. Ранне-позднемиеловые вулканы прорываются дайками долеритов раннепалеогенового возраста.

Сульфидно-марганцевое оруденение располагается в породах как нижнего, так и верхнего структурных ярусов. Алабандиновые жилы явно секут ранне-позднемиеловые риодациты и граниты, что дает основание определить их возраст как K_2 –Pg. К важнейшим генетическим особенностям оруденения мы относим 1) широкое развитие метасоматических преобразований вмещающих пород в обоих структурных этапах в последовательности от ранней слабой грейзенизации к интенсивной беризитизации, пропилиитизации и аргиллизации; 2) многоэтапность и полистадийность минерализации.

Ранний *касситеритовый* этап проявился в центральном блоке рудного поля. Включает одну стадию,

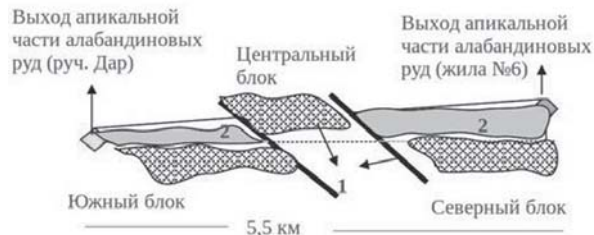


Рис. 1. Принципиальный продольный разрез Высокогорного рудного поля в плоскости субмеридионального Главного разлома. 1, 2 — минерализации соответственно раннего+среднего и позднего этапов рудообразования

представленную мощными и протяженными зонами дробления, насыщенными прожилками с кварц-касситерит-пирит-арсенопиритовой минерализацией.

Средний *олово-серебро-полиметаллический этап*, также проявившийся в центральном блоке рудного поля, подразделяется на раннюю и позднюю стадии минерализации. К ранней стадии отнесены жилы и прожилки кварц-карбонат-полисульфидного (галенит-сфалеритового с касситеритом) состава, приуроченные к зонам дробления восток-северо-восточного простирания. Поздняя стадия выражена линзовидными жилами мощностью до 1.5 м с пирит-галенит-сфалерит-пирротинным оруденением, содержащим в качестве примеси касситерит, станин и висмутин.

Поздний *алабандин-сульфоантимонитовый этап* главным образом зафиксирован в пределах северного и южного блоков рудного поля. Он подразделен на две стадии. Ранняя стадия представлена отдельными или сгруппированными в зоны практически моноалабандиновыми жилами мощностью 0.3–2 м и протяженностью от первых десятков метров до 1.65 км. К поздней стадии отнесена наложенная на алабандиновые руды кварц-родохрозитовая минерализация с сульфоантимонидами Mn, In, Pb, Zn, Ag, Sn, Cu.

Таким образом, сульфидно-марганцевая минерализация в пределах Высокогорного рудного поля является лишь частью полихронного и полиформационного оруденения, сопоставимого по минеральным ассоциациям с известными боливийскими Sn-Ag-сульфоантимонидными месторождениями. С той лишь разницей, что в российском месторождении в дополнение к полисульфидным рудам феноменально проявилось алабандиновое оруденение с высоким

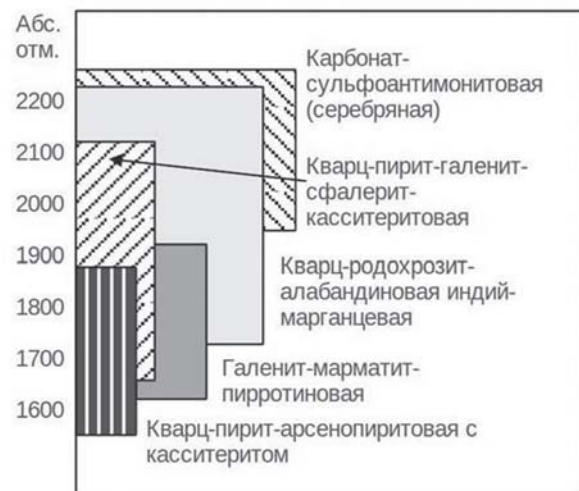


Рис. 2. Вертикальный размах и относительная площадь развития полистадийных минеральных ассоциаций, формирующих прямую минералогическую зональность

содержанием примеси In, Ag, Sn, не имеющее в настоящее время аналогов нигде в мире.

Полихронность минерализации привела к образованию на Высокогорном рудном поле горизонтальной и вертикальной зональности, в основе которой лежит закономерное пространственное разобшение минеральных ассоциаций, относящихся к разным этапам и стадиям [2]. В зависимости от критериев можно выделить три варианта этой зональности — рудно-минералогический, минералогический и микроминералогический.

Рудно-минералогическая зональность выражается в пространственно-упорядоченном распределении типов минерализации (в направлении от флангов к центру рудного поля): кварц-полисульфидный с Sn → кварц-карбонат-полисульфидный с Sn и Ag → полисульфидный с Sn, Pb и Zn → алабандиновый с In, Ag, Sn.

Минералогическая зональность отражает распределение важнейших рудных минералов (в том же направлении): (пирит + арсенопирит + касситерит) → (кварц + карбонат + галенит + сфалерит + касситерит) → (галенит + марматит + пирротин + станин + алабандин) → индийсодержащие сульфоантимониды.

Микроминералогическая зональность в зоне алабандиновых жил: (касситерит + арсенопирит) → манганоиндит → (петрукит + рокезит) → сульфоарсениды и сульфоантимониды Ag.

Распределение элементов-примесей в зернах рудных минералов также имеет тенденцию к упорядоченности [3]. Эту тенденцию можно охарактеризовать следующей последовательностью (в направлении от центра к краям зерен): *пирротин* (Fe, Mn) → (Zn, Cu, Pb) → (In, Ag); *алабандин* (Fe, Mn) → (Zn, Cu, Pb) → (Sn, In) → (Ag, Sb); *арсенопирит* (Fe, As) → (Zn, Sn, In) → Ag. Таким образом, обнаруживается, что распределение элементов-примесей в рудных минералах принципиально согласуется с приведенными выше вариантами рудно-минералогической и минералогической зональности, что свидетельствует о реализации на рассматриваемом рудном поле генеральной геохимической пространственно-временной зональ-

ности вида (As, Bi, Te, Au?) → Sn₁ → (Zn, Pb, Sn₂, Ag₁) → (Mn, Sn₃, In, Ag₂).

В целом результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что Высокогорное рудное поле представляет собой объект, перспективный не только на промышленные сульфидно-марганцевые руды, но и на олово, серебро, индий, свинец и цинк. Информация о комплексности оруденения и пространственных вариациях его состава содержится на разных уровнях организации вещества [4] и может быть эффективно декодирована с помощью современных высокотехнологичных методов минералогических исследований [5, 6].

Литература

1. *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. С. 359–364.
2. *Кокин А. В.* Ряды минералогической зональности в структурах Южного Верхоянья (Якутия) // Записки ВМО, 1999. Ч. 127. № 2. С. 12–23.
3. *Кокин А. В.* Примеси в минералах как отражение геохимической зональности некоторых рудных месторождений // Геология, методы поисков и разведки месторождений металлических полезных ископаемых, 1980. Вып. 3. № 6. С. 3–25.
4. *Кокин А. В.* Сохранение информации в распределении химических элементов на разных уровнях организации вещества в пространстве и времени // Вестник Госкомгеологии, 2006. № 1 (7). С. 19–30.
5. *Силаев В. И., Кокин А. В., Пискунова Н. Н. и др.* Алабандин с наномикрометровыми полисульфидными включениями как новый тип промышленного марганцевого оруденения // Геоматериалы для высоких технологий: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 110–114.
6. *Силаев В. И., Кокин А. В., Пискунова Н. Н., Филиппов В. Н.* Рудное месторождение, открытое под микроскопом // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 9. С. 14–16.

НАНОМИНЕРАЛОГИЯ – ОСНОВА СИСТЕМАТИЗАЦИИ И ПОИСКА ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ УЗБЕКИСТАНА)

Р. И. Конеев

Национальный университет Узбекистана, Ташкент

rkoneev@yahoo.com

Современные проблемы теоретической, прикладной минералогии, геохимии, рудной геологии, перспективного прогноза и рационального поиска скрытых эндогенных золоторудных месторождений могут получить позитивное решение только при наличии научно обоснованной классификации золотых объектов. К сожалению, после В. Линдгрена [1], Н. В. Петровской [2], И. Я. Некрасова [3], попыток создать классификацию, которая основана на законах и правилах, имеет четкий алгоритм и является прогностической, практически не было. В исследованиях золоторудных месторождений доминирует геолого-промышленный подход с выделением «черносланцевого», «intrusion related», «Карлин», золото-кварцевого, золото-сульфидно-кварцевого, низко- или высоко-сульфидизированного типов и т.д. Причем, золото при содержаниях $n \text{ ppm} - n \text{ ppb}$ и размерах $n - 0.00n \text{ мкм}$ считается главным минералом, а различные теллуриды, селениды, сульфосоли и др. при тех же и даже больших параметрах относятся к редким, второстепенным или «экзотическим» минералам. Основное внимание уделяется кварцу, серициту, алуниту, адуляру, пириту, арсенопириту и другим, слагающим основную массу промышленных руд, минералам, а не к тем соединениям, которые сопровождают и определяют поведение золота в гидротермальном процессе. Такой подход значительно сужает круг минералогических признаков и критериев, которые можно эффективно использовать при типизации, поисках и оценке скрытого золотого оруденения.

А. А. Кременецкий [4], Д. В. Рундквист [5] пришли к выводу о том, что все эндогенные месторождения золота независимо от возраста, геолого-тектонической позиции, состава глубинного субстрата и вмещающих пород характеризуются постоянным набором минеральных типов (ассоциаций): золото-редкометалльный, золото-пирит-арсенопиритовый, золото-теллуридно-полиметаллический, золото-серебро-сульфосольный, золото-серебро-сурьмяно-ртутный. Исходя из того, что процесс рудообразования является стандартным физико-химическим процессом, в котором отложение минералов происходит зонально, в зависимости от температуры, давления, окислительно-восстановительного потенциала и в соответствии с правилом Гесса-Ферсмана (сочетание минералов, образовавшихся из определенной ассоциации элементов при данной термодинамической обстановке определено и независимо от генетических путей их образования), Д. В. Рундквист [5] предложил главную последовательность выделения геохимических парагенезисов золота, которая одинакова для различных типов эндогенных месторождений (рудных формаций): $U-W/Au-Mo/Au-Mo$, $Cu/Au-As/Pb$, $Zn-Au-Ag/Au-Te/Au-Ag/Au-Sb/Au-Ag-Sb-As-Hg$. Эта последова-

тельность принципиально совпадает с классической вертикальной геохимической зональностью, проявляется в рудных телах, месторождениях, районах и металлогенических поясах. При этом следует учитывать, что при сохранении выделенного стандартного геохимического ряда, в зависимости от гипо-, мезо-, эпитермальных условий будет меняться форма нахождения элементов. Например, для золота следующим образом: $AuCu$, Au_2Bi , $AuTe_2$, Au_2Ag , $AuAg$, $AuSb_2$, Au_2Hg , $AgAuS$ и т.д. Такой важный поисковый признак золота как мышьяк также меняет свою форму нахождения: $CoAsS$, $NiAsS$, $FeAsS$, $Cu_{12}As_4S_{13}$, Ag_3AsS_4 , $AsSbS$, AsS , $HgAsS_3$, $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$. Неучет формы нахождения элемента может привести к неверным выводам относительно типа оруденения, эрозионного среза, зональности и т.д. при геохимических поисках.

Республика Узбекистан по запасам, ресурсам и золотодобыче входит в первую десятку стран мира. Все промышленные объекты располагаются в пределах Кызылкумо-Кураминского металлогенического пояса (ККМП), в который входят различные геодинамические структуры. Формирование ККМП связывается с субдукцией коры Туркестанского палеоокеанического бассейна под Казахстано-Киргизский микроконтинент и последующих геодинамических процессов. ККМП представляет собой субширотную структуру, дугообразно вытягивающуюся с северо-запада на северо-восток. Золоторудные месторождения образуют три узла (рудные районы) – Кызылкумский (Мурунтау, Даугызтау, Амантайтау), Нурагинский (Зармитан, Гужумсай), Кураминский (Кочбулак, Кызылалмасай, Кайрагач). Они сформировались в участках пересечения ККМП поперечными (трансформными), глубинными разломами, которые так же обуславливают блоковое строение ККМП [6]. Месторождения Кызылкумского района относятся к гипо-мезотермальным гипабиссального уровня и локализованы в «черных сланцах» O-S возраста; Нурагинского района относятся к мезотермальным и размещаются в граносениновом интрузиве (C_2) и «черных сланцах»; Кураминского района относятся к близповерхностным эпитермальным в андезидацитовых вулканитах и гранитоидах (C_{2-3}). Во всех районах золотое оруденение сопровождается пропилизацией, березитизацией, аргиллизацией вмещающих пород. Главная роль метасоматических изменений состоит в создании благоприятной для отложения золота стандартной физико-химической среды, нивелируя разнообразие вмещающих пород. Многочисленные определения абсолютного возраста K-Ar, Rb-Sr, U-Pb, Sm-Nd, Re-Os методами по серицитам, полевым шпатам, циркону, шеелиту, арсенопириту (U. Kempe, R. Morelli, R. Seltmann, V. Kovalenker и др.) свидетельствуют о близком возрасте золотого оруде-

нения по всему ККМП, который приходится на период 280—300 млн лет (C_3-P_1).

Изучение руд промышленных золотых (Au:Ag-10:1-1:10) и золото-серебряных (Au:Ag-1:10-1:100) месторождений Узбекистана методами ICP MS Elan DRC II и JXA Superprobe 8800R Jeol, выявило, что на всех месторождениях, независимо от рудного района, проявлен единый ряд геохимических парагенезисов золота, от ранних к поздним: /Au-W/Au-As/Au-Te/Au-Ag/Au-Sb/Au-Hg/. Они могут быть телескопированы в одном объекте, либо формировать отдельные проявления. Промышленная ценность и формационный тип определяются совмещением от двух до четырех парагенезисов. Например, на Мурунтау /Au-W/Au-As/Au-Te/, на Зармитане /Au-W/Au-As/Au-Te/Au/Sb/, Кочбулаке /Au-Te/Au-As/. Интересно, что /AuAs/ парагенезис, в виде арсенопирита или мышьяковистого пирита проявлен на всех месторождениях, независимо от района. Если рассчитать геохимическую значимость каждого элемента по его коэффициенту концентрации относительно кларка в земной коре, то выясняется, что в каждом рудном районе ряд интенсивности накопления элементов в рудах меняется. Причем концентрации Au, Ag, Te, Bi, As, Se, Sb может превышать кларк в $n \cdot 1000$ раз:

Кызылкумский: As, Bi, Te, Au, Sb, W, Se, Ag, Pd, Pb, Mo;

Нуратинский: As, Te, Bi, Au, Sb, Ag, Se, Pb, W, Pd;

Кураминский: Te, Au, Ag, Sb, Bi, Se, As, Hg, Pb, Cu, Pd.

В золото-серебряных (эпитермальных) месторождениях, известных в Кызылкумском (Косманачи) и Кураминском (Кызылалмасай) районах геохимический ряд другой: Ag, Sb, Se, Te, Bi, Pb, Hg, As, Cu. Но очевидно, что геохимию Au и Ag в разных геологических обстановках и вмещающей среды определяют Te, Bi, As, Sb, Se, видимо S, а также Hg, Pb, W, Cu. В зависимости от гипо-, мезо, эпитермальных условий изменяется форма нахождения одних и тех же элементов, и значение каждого из шести выделенных геохимических парагенезисов. В Кураминском регионе практически не проявлен Au-W тип золотой минерализации, а ведущий в Западных районах Узбекистана Au-As, арсенопирит-пиритовый тип представлен мышьяковистым пиритом и редким тонкокристаллическим арсенопиритом. Au-Te тип оруденения в Кызылкумском и Нуратинском районах развит исключительно в форме микро- и наноансамблей висмутовых теллуридов (пильзенит, хеллейит) с мальдонитом и золотом, а в Кураминском районе в виде разнообразных теллуридов Au, Ag, Pb, Sb, Hg, селенидов Bi, Pb. Для Au-Ag минерализации характерны ансамбли электрума и кюстелита с селенидами, сульфосолями Ag (науманнит, полибазит), а для Au-Sb парагенезиса ансамбли сульфоантимонитов Pb, Fe, Ag (буланжерит, джемсонит), селени-

дов типа андорита. Самостоятельные промышленные Au-Hg и Au-Sb месторождения формируются на восточном продолжении ККМП на территории Кыргызстана и Таджикистана. Для Au-Hg объектов характерны реальгар, тиманит и особенно таллиевая минерализация. Наличие или отсутствие отдельных парагенезисов свидетельствует об уровне эрозийного среза, перспективах на глубину и по латерали. Чем больше парагенезисов совмещено, тем больше масштабы оруденения. Такая геохимическая и минералогическая стандартность состава руд, независимо от района, геологической обстановки и среды, наличие соединений Hg, Te, Bi, ЭПГ свидетельствует также о едином, скорее всего мантийном источнике рудных компонентов.

В результате проведенных исследований установлено, что геохимию и минералогию золота и серебра гидротермальных месторождений в первую очередь определяют распределение и форма нахождения таких элементов, как Te, Bi, As, Se, Sb, Pb, Hg, Pt. Сложность анализа состоит в том, что соединения этих элементов вместе с золотом образуют микро- и наноансамбли размером 10^{-6} — 10^{-9} м в матрицах основных рудослагающих минералов — кварце, пирите, арсенопирите и др., а содержания составляют 10^{-6} — 10^{-9} т [7].

Таким образом, наноминералогические и наногеохимические исследования создают основу для разработки научно обоснованной, прогностической классификации золоторудных месторождений, типизации и оценки выявленной минерализации при поисках скрытого оруденения.

Литература

1. *Линдгрен В.* Месторождения золота и платины. М.: Цветметиздат, 1932.
2. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973.
3. *Некрасов И. Я.* Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991.
4. *Кременецкий А. А., Минцер Э. Ф.* Универсальность золоторудных систем — ключевой критерий регионального прогноза промышленного оруденения // Отечественная геология, 1995. № 1. С. 19—27.
5. *Рундквист Д. В.* Фактор времени при формировании гидротермальных месторождений: периоды, эпохи, этапы и стадии рудообразования // Геология рудных месторождений, 1997. № 1. С. 11—24.
6. *Конев Р. И.* Систематизация золоторудных месторождений Узбекистана на основе микроминеральных парагенезисов // Руды и металлы, 2003. № 3. С. 20—28.
7. *Koneev R. I., Khalmatov R. A., and Mun Yu. S.* Nanomineralogy and nanogeochemistry of ores from gold deposits of Uzbekistan // Geology of ore deposits. 2010. V. 52. № 8. P. 755—766.

О ПЕРВЫХ НАХОДКАХ РУЗВЕЛЬТИТА И ПРАЙЗИНГЕРИТА В СОСТАВЕ Bi-Cu-U-As-МИНЕРАЛИЗАЦИИ РУДНОГО ПОЛЯ «ОРАНЖЕВОЕ», ВЕРХНЕ-КАЛГАНИНСКОГО МАССИВА (МАГАДАНСКАЯ ОБЛАСТЬ, РОССИЯ)

Д. И. Кринов¹, Ю. В. Азарова¹, С. Ф. Стружков², М. В. Наталенко², Ю. И. Радченко²

¹ ОАО «ВНИИХТ», Москва; krinov67@mail.ru, azarova_yu@mail.ru

² ЦНИГРИ, Москва

Участок «Оранжевое» Верхне-Калганинского массива получил свое название по яркой цветовой аномалии, отличающей его и связанной с обширными интенсивными контактово-метаморфическими и метасоматическими изменениями. На данном участке отмечается развитие Bi-Cu-U-As-минерализации, в составе которой установлен ряд минералов ранее в России не описывавшихся.

Изучение аншлифов с помощью оптического микроскопа и электронного микроскопа с приставкой Link выявило наиболее широко развитые рудные минералы: арсенопирит, халькопирит и пирротин. Отмечены минералы висмута, теллура и олова (висмутин, самородный висмут, тетрадимит, станин). Арсенопирит, висмутин, тетрадимит, висмут самородный замещаются вторичными минералами — скородитом, рузвельтитом и прайзингеритом. Рузвельтит (α -BiAsO₄) и прайзингерит (Bi₃O(OH)(AsO₄)), а также ассоциирующий с ними трегирит (UO₂)₃(AsO₄)₂·12H₂O(?) установлены в России впервые. В этой же ассоциации установлен цейнерит Cu(UO₂)₂(AsO₄)₂·12H₂O.

Наиболее значимые проявления рузвельтита и прайзингерита установлены в сульфидно-кварцевых и сульфидно-кварц-хлоритовых прожилках, секущих андезиты, в южном борту р. Оранжевой и арсенопирит-пирит-сульфосолюно-мусковит-кварцевом прожилке, мощностью 3 см, секущем ороговевшую породу, в правом борту ручья Чалым. Основным сульфидным минералом в этих прожилках является арсенопирит, частично раздробленный и катаклазированный.

В первом случае (р. Оранжевая) вмещающая порода — хлорит-арсенопиритовый с кварцем прожилок брекчиевой структуры и слоистой текстуры. Обломочная часть представлена крупными выделениями арсенопирита. Выделения рузвельтита образуют агрегаты тонкопластинчатых индивидов или землястых скоплений призматической или изометричной формы, белесого грязно-серого цвета среди хлорит-кварцевой массы прожилка. Размер агрегатов достигает 0.1—0.2 мм. Для скоплений рузвельтита характерны также расходящиеся от его агрегатов и окаймляющие их тонкие ветвящиеся прожилки того же минерала (рис. 1). Характер выделений рузвельтита, как и в первом образце, указывает на формирование его, вероятно, в гипергенных (?) условиях.

Далее рузвельтит установлен в образце, представляющем собой фрагмент арсенопиритовой (с кварцем) катаклазированной жилы с массивной текстурой. В межзерновом пространстве катаклазированных и корродированных арсенопирита и пирита — пирротин и сростания халькопирита и станина. По трещинам зе-

рен арсенопирита — скородит. Пирротин замещается марказит-пиритовым агрегатом. Рузвельтит развивается, по висмутину, иногда по арсенопириту и, как правило, находится в тесном сростании с прайзингеритом. Кроме того, отмечаются ветвящиеся микропрожилки (мощность — 0.0n mm) этих минералов в кварце. Размер выделений рузвельтита от сотых долей до 0.1—0.2 мм. Исходя из характера выделений и соотношений с более ранними минералами мышьяка и висмута, рузвельтит и прайзингерит являются более поздними минералами, возможно низкотемпературными продуктами распада указанных минералов.

Урано- и урано-медно-арсенидная фазы (трегерит и цейнерит) установлены в этом же образце. Цейнерит образует скопления мелких тонко-пластинчатых индивидов бледно-желтого цвета в трещинах зерен кварца или на их стыке (рис. 2). Размер индивидов не превышает 30 мкм в длину (толщина пластин — от долей до 1—2 мкм), размер скоплений — около 300—400 мкм. Как правило, он тесно ассоциирует с арсенопиритом или замещает его (5-7) и так же, как и описанные выше минералы является позднее-гидротермальной фазой.

Трегерит образует скопления сходных по своей морфологии с цейнеритом индивидов. Скопления эти мельче — не превышают 60—80 мкм и наблюдаются в трещинах зерен арсенопирита (рис. 3).

Рузвельтит установлен также в проявлении на левом борту р. Обыденной в районе водораздела в долинии. Образцы представляют собой сульфосолюно (Ag)-серичит—кальцит-кварцевые гнезда диаметром до 5 см во фрагментах кварц-арсенопиритовой жилы извилисто-полосчатой текстуры из зоны смятия. Порода имеет зеленый оттенок из-за замещения арсенопирита скородитом. Отмечается редкая реликтовая

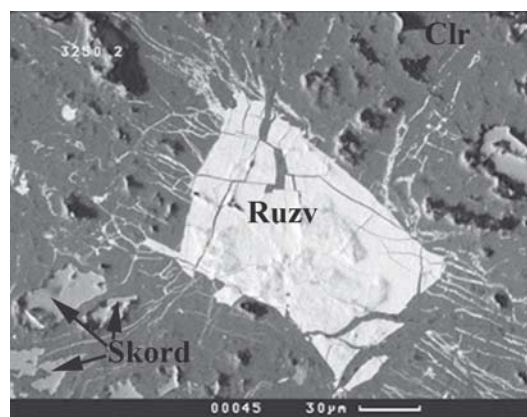


Рис. 1. Скопление пластинчатых индивидов рузвельтита (Ruuzv) среди массы хлорита (Clr) в ассоциации со скородитом (Skord). Р. Оранжевая (снимок в отраженных электронах)

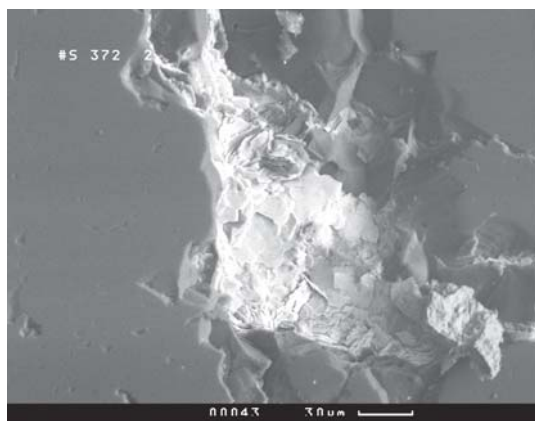


Рис. 2. Скопления пластинчатых кристаллов цейнерита (белое) в трещине катаклазированного кварца. Р. Оранжевая (снимок в отраженных электронах)

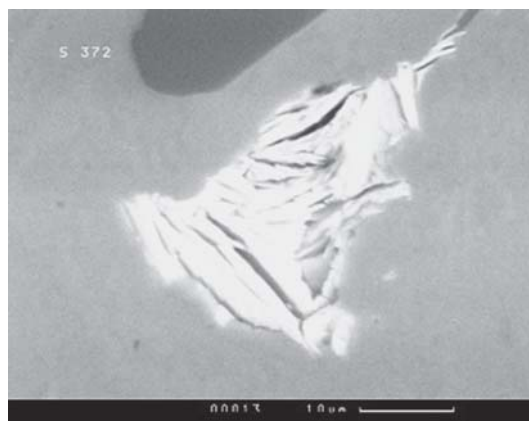


Рис. 3. Скопления пластинчатых кристаллов трегерита (белое) в трещине зерна кварца. Р. Оранжевая (снимок в отраженных электронах)

вкрапленность халькопирита, арсенопирита, пирита, галенита и ильменита. Сульфосоли выщелочены и замещены скородитом и рузвельтитом. В пустотках зерен галенита отмечаются мелкие выделения самородного серебра.

Для рузвельтита, установленного в хлорит-арсенопиритовом прожилке в южном борту р. Оранжевой, характерно необычное для этого минерала значительное содержание свинца — от 3 до 6 %, в среднем 4.4 % (см. в таблице, фаза 1). Составы рузвельтита этого участка делятся на две группы. В первой между суммарным содержанием свинца и железа и содержаниями висмута намечена обратная зависимость, что свидетельствует о вхождении железа и свинца в виде изоморфной примеси в висмутую позицию. Во второй, менее представительной группе аналогичная зависимость прямая — здесь железо, видимо, «захвачено» в ходе анализа пучком электронов ввиду тесного срастания рузвельтита и арсенопирита.

Для остальных образцов характерен некоторый избыток висмута (см. в таблице, фаза 2), реже мышьяка, как правило, первое при развитии рузвельтита по висмутину, второе — по арсенопириту, следствие «захвата» элементов пучком электронов из минерала «подложки».

Составы трегерита и цейнерита не отличаются от «стандартных» особенностью является лишь значимая примесь железа — как и в предыдущих фазах, ве-

роятно, захваченная из арсенопирита, в трещинах или в срастании с которым установлены эти минералы.

Минералогическое изучение рудного поля «Оранжевое» Верхне-Калганинского массива, позволило — впервые в России — установить два редких низкотемпературных минерала висмута: рузвельтит и прайзингерит. Оба минерала характеризуются составом, близким к описывавшимся в других месторождениях мира однако, выделяется «разновидность» рузвельтита — Рb-содержащий рузвельтит из проявлений в борту р. Оранжевая. Существенную примесь свинца можно считать типоморфной именно для этого участка «Оранжевого», ее природа требует доизучения.

Проведенное исследование позволило уточнить для этого рудного поля характер комплексной минерализации, установленной в рудных образованиях, выходящих на дневную поверхность и предположительно залегающих над скрытыми рудными телами. Она преимущественно арсенопирит-серицит-кварцевого состава с минералами теллура (тетрадимит), висмута (висмутин, самородный висмут, рузвельтит, прайзингерит; серебра (самородное серебро) и урановыми и урано-медными арсенидами (трегерит, цейнерит).

В целом, минерализацию исследованного объекта можно отнести к полистадийному наложенному оруденению смешанного типа — As-Ag-Au и Ag-Ni-As-Bi-U-сульфидному.

Химический состав рузвельтита и прайзингерита (средние составы)

№ фазы	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	S	As	Se	Te	Sb	Bi	Pb
1*	1.20	0.06	0.07	0.04	0.10	0.87	20.05	0.44	0.77	0.31	56.51	4.44
2**	0.93	0.07	0.03	0.03	0.00	0.66	20.70	0.04	0.08	0.25	61.73	0.00
3***	0.52	0.16	0.05	0.00	0.17	0.08	16.15	0.40	0.01	0.00	68.07	0.00

* Рb-содержащий рузвельтит — 15 анализов, ** собственно рузвельтит — более 20 анализов, *** прайзингерит — 3 анализа.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕНЕЗИСЕ, МИНЕРАЛОГИИ И ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РУД УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГОРНОЕ И БЕРЕЗОВОЕ (ЮЖНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Д. И. Кринов, А. С. Салтыков, Ю. В. Азарова, А. В. Кузнецов

ОАО «ВНИИХТ», Москва

krinov67@mail.ru

Детальное изучение урановой минерализации месторождений Горное и Березовое с использованием высоко-локальных прецизионных методов (сканирующий микроскоп CamScan с энергодисперсионным спектрометром Link, анализатор AN 10000) позволило существенно расширить видовой состав их урановой и ториевой минерализации (см. таблицу).

Спорные вопросы генезиса и характера минерального состава руд изучаемых месторождений, новые данные. Подход к изучению месторождений Горное и Березовое традиционно опирается на отнесение их только к месторождениям зон гипергенеза. Этот тезис без попыток рассмотрения других гипотез о происхождении месторождений представляется ошибочным. Такой однобокий и недостаточно доказанный взгляд на их происхождение породил многие другие ошибки в выводах.

Первым тезисом было отнесение руд всех описываемых месторождений к типу цеолит-силикатных. Первичные находки в части поверхностных выработок на месторождении Горное уранофана характерного желтого цвета, подтвержденного последующими исследованиями на том этапе изучения, послужили основанием к отнесению любой желтой минерализации

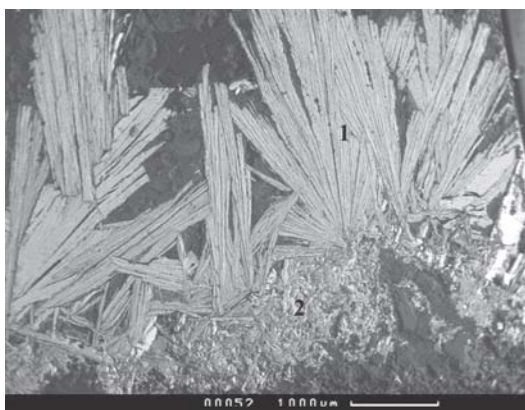
к этому минералу без, к сожалению, сколько-нибудь более точного исследования – например, хотя бы просвечивания руд с желтой урановой минерализацией УФ-лампой. При проведенном авторами более детальном исследовании руд выяснилось, что основная рудная минерализация представлена различными разностями отенита и метаотенита (см. рисунок), а уранофан (бета-уранотил по рентгенофазовому исследованию всего лишь нескольких образцов) представляет собой второстепенный и наиболее поздний урановый минерал.

Аналогичным образом дело обстояло с образцами из зон месторождения, где самая низкотемпературная минерализация развита в апикальных частях гидротермальной системы и сечет всю массу рудных тел. Так же все руды с урановой минерализацией характерного желтого цвета были отнесены к силикатам урана (уранофану и измененному уранофану). Впоследствии уже на всем месторождении все желтое относили к силикатам урана, что ошибочно.

На месторождении Березовое, на вскрышных работах характерные минералы урановой минерализации желтого цвета также были отнесены к силикатам урана – наши исследования показали, что здесь наиболее распространенным является отенит. Силикаты урана

Видовой состав урановой и ториевой минерализации месторождения Горное

Минерал	Форма выделения	Примечания
Настуран (включая черни)	Мелкие зерна 1-3 мкм в алюмосиликатах и реликты в отените	-
Браннерит	Мелкие зерна 1-3 мкм в алюмосиликатах и кварце в основном по границам с оксидами железа	-
Измененный браннерит	Мелкие зерна 1-3 мкм в алюмосиликатах и кварце в основном по границам с оксидами железа	-
Нингиоит	Единичные зерна	Хорошо образованные кристаллы с характерной стехиометричностью
Уранофан	Выполнение прожилков с развитием комплекса цеолитов	
Отенит 1	Равномерная вкрапленность в породах (рудах) приуроченная к реликтам настурана и распространению железистых слюд	Приуроченность к реликтам первичных минералов урана
Отенит 2	Выполнение зальбандов прожилков с параотенитом (псевдо-тербернитом). Коротко-призматические сростки кристаллов зоны закалки гидротермальных жил, основание для роста агрегатов параотенита	Ранее определен как уранофан
Метаотенит	Значительные зоны в прожилках с вторичными минералами урана. Крупнокристаллические агрегаты в центральных частях гидротермальных прожилков	Ранее принимался за торбернит



Радиально-лучистый сросток кристаллов мета-отенита (1) и отенита (2) в полости кварц-цеолитового прожилка. Снимок в отраженных электронах

второстепенны, приурочены к поздним структурам, секущим отенитовые руды.

На первоначальном этапе исследования руд этих месторождений было вынесено предположение о диффузионном распределении в первичных вмещающих гранитах урана и тория. Это предположение основывалось на результатах изучения повышенного гамма-фона пород и повышенных содержаниях урана и тория, определенных во вмещающих породах химическими анализами. Перечисленные методы дополнялись методом автордиографии. Все они представляются недостаточно точными для детального решения данной проблемы.

Полученные в рамках представленной работы данные показывают, что высокотемпературная урановая и ториевая минерализация, приуроченная к относительно высокотемпературным кварц-доломитовым прожилкам в зонах активно переработки вмещающих гранитов, представлена уранинитом, браннеритом, коффинитом, настураном, урановыми чернями (уран) и ториевым монацитом (торий). Все проявления перечисленных фаз имеют тонкодисперсное строение и характеризуются размерами зерен от 0,2 до 3 мкм в подавляющем большинстве случаев. Автордиография в этом случае не дает удовлетворительных результатов.

По высокотемпературным минералам урана развивается отенит, метаотенит и уранофан (редко). Основная часть этой рудной минерализации представлена секущими друг друга прожилковыми системами, являющимися зонами цементирования автобрекчии разрушенных и метасоматически переработанных гранитов отенит-цеолит-кварцевыми агрегатами. Помимо выявления разных по морфологии выделения отенита и метаотенита, были получены данные о пересечении одних систем прожилков другими. Запланированное детальное изучение именно этого аспекта рудообразования оказалось невозможным из-за уничтожения штотен на месторождении Горное. Выделенные разнотипные прожилковые системы, содержащие отенит, уранофан и безрудные кварц-цеолитовые прожилки, характеризуются, кроме всего, различием цеолитов в этих прожилках. На данном этапе исследования пока невозможно точно диагностировать эти различия цеолитов, но по данным ИКС-анализа однозначно можно говорить об их значимом различии. При продолже-

нии исследований, возможно именно на основании точных данных о распределении различных минеральных ассоциаций цеолитовой составляющей, изучение ядерного материала при разведке месторождений этого типа будет более результативно.

Выводы. 1. Разведка изучавшихся и других сходных с ними месторождений по правилам, применимым к экзогенным месторождениям с выклиниванием рудных тел по их падению, часто приводит к ошибочным выводам. В частности, в результате наших исследований удалось в некоторых случаях подсесть скважинами большие рудные балансовые интервалы, тогда как по данным указанной выше разведки здесь предполагались только малые по мощности забалансовые рудные тела.

2. Установлена закономерность распространения метауранофана — в зонах, прилегающих к крупным прожилкам, наблюдаются микробрекчии кварц-цеолит-метауранофанового состава, отенит здесь не встречается. На удалении 5–6 см от таких прожилков снова появляются сростки отенита и единичные зерна нингиоита. В зонах с развитием отенита уранофан нигде встречен не был. Таким образом, при формировании уранофановой минерализации, по-видимому, происходит буферирование образования отенита. Характер распределения разновидностей отенита в массиве руд и прожилках позволяет судить о низкотемпературной гидротермальной природе этого минерала и говорить о его формировании при метасоматической проработке первичных пород (руд) месторождения.

3. Урановая минерализация месторождений Горное и Березовое гораздо богаче и разнообразнее, чем предполагалось до сих пор из-за недостаточно точного описания урановых руд и крайне недостаточного использования необходимых, в том числе прецизионных методов изучения рудного вещества. Здесь установлено два этапа формирования гидротермальных урановых минералов — к первичным относятся: настуран, коффинит, уранинит, урановые черни, браннерит и измененный браннерит с высокими содержаниями свинца и единичные зерна нингиоита; вторичными являются более низкотемпературные также гидротермальные минералы уранофан (примерно 25 %) и отенит различных модификаций (70–80 %).

4. Цеолитовая минерализация во всех низкотемпературных образованиях месторождения явилась осадителем (геохимическим барьером) для ураноносных растворов, что определило специфику урановой минерализации.

5. Отнесение месторождений Горное и Березовое к экзогенным и к какому-либо из типов, выделенных ранее Л. Н. Беловой представляется ошибочным. Приведенная характеристика характера урановой минерализации, ее генезис и закономерности распространения позволяет говорить о том, что эти месторождения совершенно своеобразны по своему строению, минерализации и генезису. Приуроченность урановых (различные по морфологии и составу отенит и метаотенит) и жильных минералов (цеолиты) к разновозрастным гидротермальным прожилкам позволяет предложить гидротермальную генезис этих месторождений (в отличие от предполагавшегося ранее — гипергенного, инфильтрационного в отложениях коры выветривания).

МИКРОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЗОНАХ ПИРИТИЗАЦИИ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД ЕНГАНЕПЭЙСКО-МАНИТАНЫРДСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО РАЙОНА И УСЛОВИЯ ЕЕ ФОРМИРОВАНИЯ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Т. П. Майорова^{1,2}, К. С. Устюгова², В. Н. Филиппов¹

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

²Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *geol@syktsu.ru*

В последние годы зоны тонкой вкрапленной сульфидной минерализации в золотоносных районах привлекают большое внимание, поскольку рядом исследователей развиваются представления о их определяющем влиянии на металлогеническую специализацию территорий, унаследованном развитии золоторудной и других типов минерализации, а также их роли как источников рудного вещества для более поздних жильных месторождений [3 и др.].

На севере Урала зоны сульфидизации наиболее широко развиты в Енганепэйско-Манитанырдском золоторудном районе, где в Манитанырдском районе известны месторождения и рудопроявления золото-сульфидно-кварцевой формации, а на поднятии Енганепэ — широкие шлиховые ореолы и мелкие россыпи золота, источником питания которых и рассматривались эти зоны пиритизации [1], поскольку коренных проявлений какого-либо другого типа рудной минерализации обнаружено не было. Вместе с тем, до последнего времени зоны пиритизации хр. Енганепэ оставались практически не изученными, а их золотоносность чисто гипотетической.

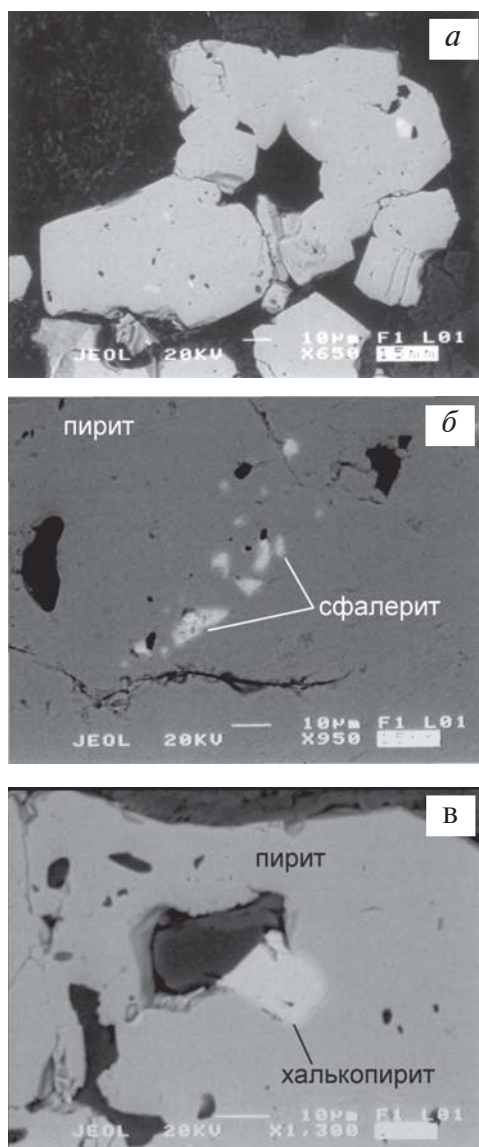
В 2007—2009 годах в результате поисковых работ ЗАО «Голд Минералс» в южной части хр. Енганепэ на участке Изъявож выявлены аномалии золота, сопровождающиеся повышенными содержаниями сопутствующих элементов — Cu, Ag, Zn, Pb, As, Ba, Ni, Co, Cr, Mn, V, Bi, Sr, реже Mo и W, содержание которых ничтожно мало. С золотом коррелируют Ag, Cu, Zn, Pb, As, Bi. При заверке аномалий в вулканогенных (эффузивы андезибазальтового состава бедамельской серии (R₃bd)) и вулканогенно-осадочных породах (енганепэйская свита (V₂-E_{1en})) установлено широкое развитие вкрапленной пиритовой минерализации, пирит-серицит-кварцевых метасоматитов и многочисленных кварцевых жил, приуроченных к зонам субмеридиональных разломов. В милонитизированных породах вулканогенно-осадочной толщи впервые установлены единичные знаки самородного золота. Эта находка позволяет рассматривать зоны пиритизации участка Изъявож как потенциально золотоносные.

Наша задача состояла в выявлении минералогеохимических особенностей сульфидной минерализации этих зон. Для изучения были отобраны пробы пород, наиболее насыщенных сульфидами и наименее окисленные. Изучение шлифов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром «Link» в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

Основным рудным минералом в зонах сульфидизации является пирит. Текстуры руд убого- и густовкрапленные, прожилково-вкрапленные и гнездовидные. На отдельных участках сульфидные прожилки имеют секущий характер и приурочены к разнонаправленным трещинам. Пирит образует кристаллы кубической формы, реже октаэдрической и кубооктаэдрической, присутствуют также гипидиоморфные и ксеноморфные выделения. Размеры выделений пирита колеблются от 0.01 до 2 мм. Состав пирита соответствует теоретической формуле, элементов-примесей не обнаружено.

При детальном электронно-микроскопическом исследовании среди основной рудной массы вкрапленной минерализации было обнаружено небольшое число зерен пирита (< 1 %), содержащих многочисленные субмикронные сингенетические включения других сульфидов (см. рисунок) — сфалерита, халькопирита, пирротина, блеклых руд (группа теннантита). Размер включений от 1 до 15 мкм. При субмикроскопическом размере изученных включений сульфидов, в результатах их микрозондового анализа практически всегда определяются матричные элементы (Fe, S), поэтому идентификация минералов проводилась по набору и соотношению химических элементов состава (с расчетом кристаллохимических формул) с поправкой на элементы пиритовой матрицы и заверкой элементного состава и типа соединения энерго-дисперсионными спектрами.

Сфалерит образует выделения удлиненной и изометричной формы, редко с четкими, чаще с размытыми границами, их размеры от 0.5 до 10 мкм (см. рисунок). Химический состав соответствует теоретической формуле, примесей не обнаружено. В единичном случае, сфалерит встречен в виде индивидуального зерна изометричной формы размером 5×5 мкм в сростке с пиритом и халькопиритом. **Халькопирит** присутствует в виде включений изометричной формы размером от 0.2 до 15 мкм (см. рисунок). **Пирротин** образует субмикронные включения изометричной формы, его размеры редко достигают 2 мкм. Рассчитанная формула — Fe_{0.84-0.97}S. **Блеклые руды.** В четырех зернах пирита обнаружено 6 микровключений размером около 1 мкм, состав которых определяется наличием Cu-Sb-As-S(Fe) с варьирующим содержанием элементов. Их содержания (мас. %): Cu 31.2—37.0, Sb 7.2—8.5, As 5.3—6.6. Содержание Sb лишь немного превышает содержание As. Постоянно присутствует примесь Zn (3.6—5.8 мас. %). Полученные анализы удовлетворительно пересчитываются на формулу минерала смешанного состава ряда



Пирит (серое) с микровключениями сульфидов (белое) (а); включения сфалерита (б) и халькопирита (в) в пирите

теннантит-тетраэдрит $Cu_{10.4}Zn_{1.62}(Sb_{2.3}As_{1.7})_4S_{13}$, однако наблюдается постоянное превышение формульного коэффициента Cu и соответствующий дефицит такового для Zn, что вероятно связано с погрешностями микронзондового анализа этих субмикронных минеральных фаз. С долей условности минерал можно идентифицировать как смешанный теннантит-тетраэдрит-Zn.

Встречены также субмикронные двухфазные включения, состоящие из выделений халькопирита и смешанного теннантита-тетраэдрита-Zn, сфалерита и халькопирита.

Кроме индивидуальных включений перечисленных сульфидов в зернах пирита из туфов и metabазальтов установлены выделения переменного Zn-Cu-Fe-S состава с преобладанием Zn (20.12–45.54 мас. %) и подчиненным количеством Cu (4.8–18.57 мас. %). Полученные анализы удовлетворительно пересчитываются на самостоятельные фазы сфалерита и халькопирита с их разным соотношением — от ~ 9:1 до ~ 1:1, в среднем ~ 4:1. По-видимому, эти включения пред-

ставляют собой твердые растворы сфалерита и халькопирита. Хотя визуально структур распада твердого раствора не наблюдается, их наличие даже в субмикронных фазах размером 5×5 мкм можно предполагать по переменному соотношению Zn и Cu в разных точках анализа. В единственном случае, в двухфазном включении сфалерит+сфалерит-халькопирит (твердый раствор) в сфалерите обнаружено нановключение (500×200 нм) олова, зафиксированное в результатах анализа наличием этого элемента в количестве 8.68–10.6 мас. %, но тип его соединения определить не удалось из-за малых размеров.

Установлены также включения Fe-Cu-S состава с большим избытком Fe, представляющие собой смесь пирротина и халькопирита в соотношении 13:1. Частота встречаемости включений сульфидов в пирите (%): сфалерит — 41, пирротин — 20, халькопирит — 15, смешанный теннантит-тетраэдрит-Zn и твердые растворы сфалерит-халькопирит — по 11, пирротин+халькопирит — 2. При исследовании аншлифов золота в пирите и во вмещающих породах обнаружено не было.

Кроме сульфидов в пирите установлены микровключения нерудных минералов — апатита, рутила (анатаза? брукита?), монацита, ксенотима, бадделейта и кварца. Акцессорные минералы вмещающих пород представлены ксенотимом, монацитом, цирконом, апатитом, рутилом (анатазом? брукитом?), баритом. Их размеры составляют первые десятки микрон. Часто отмечаются сростки пирита с ксенотимом и монацитом. В псаммитовых туфах обнаружены единичные субмикронные зерна киновари (метациннабарита?) и халькопирита.

Минеральная ассоциация включений сульфидов в пирите на микроуровне аналогична минеральным ассоциациям колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений и рудопроявлений, не известных в Енганепэйско-Манитаньрдском районе, но развитых севернее на Полярном Урале [2, 4], что позволяет предполагать близкие условия их образования. В зонах вкрапленной сульфидизации в южной части хр. Енганепэ небольшое количество зерен пирита (возможно «реликтового») содержит «зародышевую» микроассоциацию сульфидов, реализовавшуюся в массивных колчеданных рудах одновозрастных месторождений. Первичное происхождение рудного вещества зон пиритизации связано с субмаринными гидротермально-метасоматическими и гидротермально-осадочными (экспаляционными) процессами, связанными с деятельностью «черных курильщиков», источником которых был позднерифейско-раннекембрийский островодужный вулканизм. Минералого-геохимический облик пиритовой минерализации включает черты колчеданного Cu-Zn оруденения и «запрещенные», не свойственные ему геохимические характеристики (наличие Sn, Sb, Hg; Mo и W в литохимических аномалиях) оруденения других минеральных типов, в том числе эпитептермального, но проявившегося лишь на уровне эмбриональной стадии.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН № 09-И-05-2002.

Литература

1. *Аминев В. Б., Гранович И. Б., Набровенков О. С.* Основные типы коренных источников россыпей в одном из районов Приполярного Урала // *Континентальные россыпи востока СССР*. Благовещенск, 1982. Ч.1. С. 34–35.

2. *Душин В. А., Малюгин А. А., Шиятый И. Н.* Металлогения и золотоносность Приполярного Урала // *Полярный Урал — стратегия освоения*: Тр. II Поляр-

но-Уральской науч.-практ. конф. Тюмень-Салехард, 2004. С. 203–210.

3. *Сидоров А. А.* Рудные формации и эволюционно-исторический анализ благороднометалльного оруженения. Магадан, 1998. 246 с.

4. *Силаев В. И., Тихомирова В. Д., Яковлева О. А., Герасимов А. Ю.* Блеклые руды гидротермальных месторождений севера Уральско-Новоземельской провинции // *ЗВМО*, 1986. Ч.115. Вып.2. С. 177–191.

УНИКАЛЬНЫЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОБЪЕКТ — ЗОЛОТОНОСНЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ХРЕБТА МАНИТАНЫРД (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Т. П. Майорова^{1,2}, Т. А. Артеева³, В. Н. Филиппов¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ²СыктГУ, Сыктывкар; mayorova@geo.komisc.ru

³ЗАО «Голд Минералс», Сыктывкар; 16.12.2004@mail.ru

Морфология выделений самородного золота, наряду с другими свойствами, является его ярким типоморфным признаком, детально описана и классифицирована [6]. Тем не менее, высокая изученность самородного золота не исключает открытия в золоторудных объектах новых форм его выделений, ранее только упоминавшихся в научной литературе или неизвестных. Нами такие редкие или не описанные ранее формы выделений самородного золота установлены в золотоносных корах выветривания на рудопроявлении Нияхойское-2. К ним относятся нитевидные кристаллы золота, их агрегаты и сферокристаллы [4]. Если по данным М. Н. Малеева [5], тонковолокнистые выделения золота наблюдались в нижней части зоны окисления Кочкарского, Березовского, Змеиногорского месторождений, проволоковидные описаны в некоторых золото-серебряных месторождениях и россыпях Северо-Востока России [7], стержневидные — в корах выветривания [3], то сферические твердотельные выделения золота не нашли отражения даже в последней, весьма детальной и всеобъемлющей морфогенетической классификации золотин [3].

Рудопроявление Нияхойское-2 принадлежит к Нияюско-Нияхойскому золоторудному району хр. Манитанырд и находится на западном склоне Полярного Урала, в 60–70 км юго-восточнее г. Воркуты. Коренные руды сложены арсенопиритом, пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, пирротинном, борнитом и золотом. Формы нахождения золота — тонкодисперсная «невидимая» и свободная. Рудопроявление перекрыто элювиальными образованиями мощностью от 0.2 до 1.6 м. Они представлены щебнисто-глинистым элювием с обломками вмещающих пород, окисленных кварцево-сульфидных золотоносных жил и пропильтитизированных околожилных пород вблизи контакта с телом габбро-долеритов (поздний рифей—средний ордовик). Под элювием залегают относительно крепкие коренные породы с золотоносными кварц—арсенопиритовыми жилами,

которые окружены окисленной ржаво-бурой, пористой, легко разрушаемой сухаревидной оболочкой. Центральная часть жил слабо изменена и сложена массивной рудой. Элювиальные образования характеризуются высокой золотоносностью по всей мощности, но сферокристаллы и агрегаты нитевидных выделений установлены только в двух шлиховых пробах, отмытых из этой лимонитизированной, сухаревидной оболочки кварц—арсенопиритовых жил. По гранулометрии золото относится к классу мелкого (97 %), лишь 0.1 % имеет размеры 0.5—1 мм.

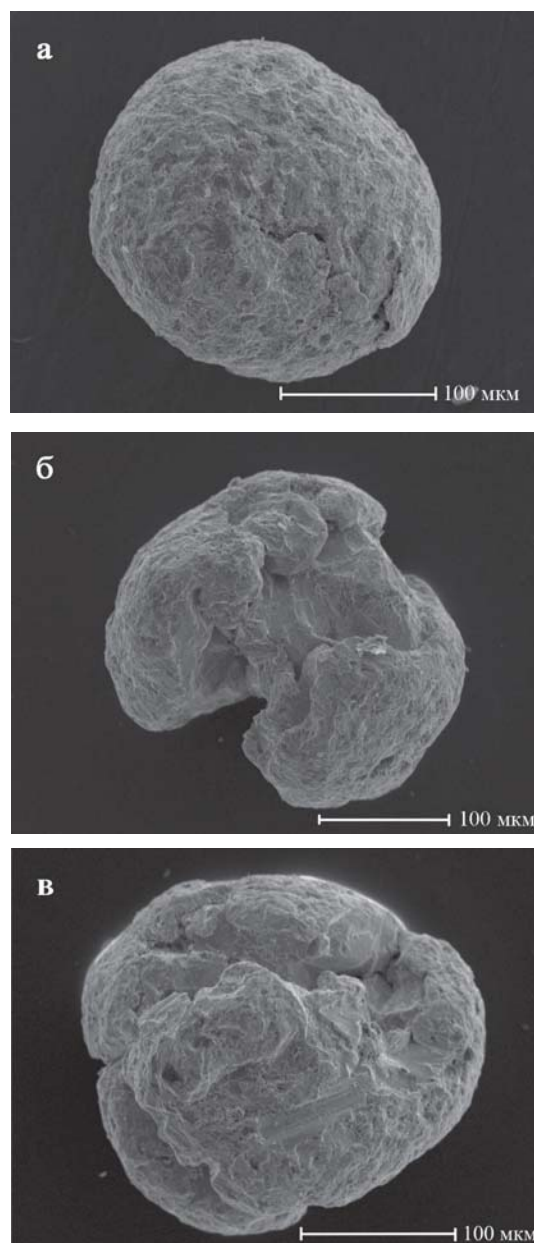
Морфология золотин отличается большим разнообразием, встречается золото всех морфологических типов. Идиоморфные формы представлены кристаллами, гемиидиоморфными выделениями и дендритоидами, ксеноморфные — комковидными, пластинчатými, чешуйчатыми, стержневидными, интерстициальными, шаровидными (сферическими) и пленочными выделениями [1]. Содержание сферических выделений составляет 1.5 %.

При электронно-микроскопическом изучении нитевидных кристаллов золота на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром «Link» обнаружено, что они образуют параллельно-волоконистые агрегаты проволоковидной уплощенной и расщепленной метелковидной формы, но встречаются и объемные агрегаты конусовидной формы, сложные ветвящиеся выделения, похожие на дендриты, изредка настоящие «усы» — тончайшие проволоочки, расщепляющиеся на концах на два загнутых усика, и тонкие расщепленные, заостренные и изогнутые с одного конца пластинки, напоминающие по форме отдельные лепестки распустившегося цветка (антодита). Отличительной особенностью агрегатов нитевидных кристаллов является их ребристая поверхность, различимая даже под бинокуляром. Толщина нитей золота составляет 1 мкм и меньше. Даже на «усах» золота диаметром около 5 мкм явно различимы поверхности раздела отдельных индивидов [4].

Сферокристаллы имеют шаровидную или более сложную форму с пережимом посередине и нависающими «кучерявыми» завитками, часто встречаются полусферические формы (см. рисунок). На рентгенограммах вращения сферокристаллов наблюдается большое количество неупорядоченных рефлексов, располагающихся дугообразно, что свидетельствует об их поликристаллическом строении и изогнутости слагающих их индивидов. Перечисленные и ряд других признаков свидетельствуют, что обнаруженные шаровидные частицы самородного золота представляют собой сферокристаллы, образовавшиеся при непрерывном расщеплении нитевидного кристалла [5]. Согласно экспериментальным данным и моделям роста [5] сферолиты образуются при непрерывном расщеплении нитевидного кристалла, который в конечном итоге приобретает форму фигуры вращения двулистника вокруг длинной оси зародыша. При этом форма сферолита по мере роста приближается к сферической. В центральной части двулистника имеется полость, форма и размер которой определяются отношением линейной скорости роста и угловой скорости расщепления. На рисунке представлены сферокристаллы золота, соответствующие последовательным стадиям с различным соотношением линейной скорости роста и угловой скорости расщепления. Отметим, что в разрезе изученных сферокристаллов золота в их центральной части имеется полость, выполненная окисленным арсенипитомом.

Еще одной интересной особенностью золота коры выветривания рудопроявления Нияхойское-2 является его стабильный химический состав, который лежит в узких пределах. Здесь преобладает умеренно-высокопробное золото (85 %) и в подчиненном количестве встречается низкопробное (15 %). Среднее значение пробности золота коры выветривания Нияхойского 2—830 ‰. Химический состав отдельных зерен однородный, с равномерным распределением примеси серебра. Кроме серебра, типоморфной примесью в составе золота является ртуть. Ее среднее содержание составляет 0,54 мас. %. Признаки гипергенного преобразования золота (растворения и переотложения) фиксируются редко. Это ямки травления на ростовых и индукционных ступенях, участки глобулярно-червячкового и зернистого рельефа, размеры которых не превышают 20×20 мкм, но имеют весьма высокопробный и высокопробный состав.

Большинство исследователей отмечает вторичный характер нитевидных кристаллов разных минеральных видов, в т.ч. самородного серебра, их специфические условия образования в зонах окисления и корях выветривания в пористой среде [5]. Вслед за ними мы также предполагаем, что нитевидные кристаллы, их агрегаты и сферокристаллы золота, а также все его другие морфологические типы имеют вторичное происхождение и образовались в зоне окисления (коре выветривания) рудопроявления Нияхойское-2. Этому способствовали особые условия формирования зоны окисления золотоносных руд — пористый характер субстрата оксигидроксидов железа, небольшая мощность перекрывающих рыхлых



Сферокристаллы золота — завершенной сферической формы (а), незавершенной сферической формы с центральной полостью (б), полусферическая форма (в)

отложений, обеспечившая постоянную циркуляцию водных растворов, и вероятное участие бактерий в этом процессе.

Таким образом, золотоносная кора выветривания на рудопроявлении Нияхойское-2 представляет собой уникальный минералогический объект для изучения редких форм самородного золота — нитевидных кристаллов и сферокристаллов, условий и механизмов их образования.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН № 09-И-05-2002.

Литература

1. Артеева Т. А. Минералогия золота кор выветривания хребта Манитанырд (Полярный Урал) // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения. Материалы

XIV междунар. совещ. Новосибирск: Изд-во ООО «Апельсин», 2010. С. 59–64.

2. *Избеков Э. Д., Разин Л. В.* Практическая классификация морфологии индивидуализированных выделений самородного золота // *Фундаментальные проблемы геологии месторождений полезных ископаемых и металлогении: Тр. XXI Междунар. науч. - конф., посвящ. 100-летию академика В.И.Смирнова*. М.: МАКС Пресс, 2010. Т.1. С. 123–148.

3. *Калинин Ю. А., Ковалев К. Р., Наумов Е. А., Кириллов М. В.* Золото кор выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) // *Геология и геофизика*, 2009. Т. 50. №3. С. 241–257.

4. *Майорова Т. П., Артеева Т. А., Филиппов В. Н.* Нитевидные кристаллы и сферические частицы самородного золота рудопроявления Нияхойское-2 (Манитанырд, Полярный Урал) // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. Сыктывкар: Геопринт, 2009. №5. С. 11–13.

5. *Малеев М. Н.* Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука, 1971. 199 с.

6. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.

7. *Савва Н. Е., Преис В. К.* Атлас самородного золота Северо-Востока СССР. М.: Наука, 1990. 292 с.

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В РОССЫПЯХ ЗОЛОТА И РУДНЫХ ОБЪЕКТАХ ДАМБУКИНСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (ВЕРХНЕЕ ПРИАМУРЬЕ)

А. В. Мельников¹, Д. В. Юсупов², Д. Л. Яшнов³

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; *anton_amur@mail.ru*

²Амурский государственный университет, Благовещенск; *yusupovd@mail.ru*

³ОАО «Амургеология», Благовещенск; *ggp@ascnet.ru*

Дамбукинский рудный район расположен в центральной части Становой плутоно-метаморфической области и охватывает обширную территорию в бассейнах нижнего и среднего течения рек Гилюй, Унаха, Брянта, бассейн реки Иликан, западный берег Зейского водохранилища между устьями Брянты и Гилюй и часть его восточного берега (Журбанский увал). В настоящее время Дамбукинский район является самой крупной по площади высоконасыщенной россыпями территорией юга Дальнего Востока.

В районе суммарное содержание минералов платиновой группы (МПП) в черном шлихе из россыпей

золота составляет 0.4–72 г/м³ — в современных, 0.7–2.2 г/т в погребенных (в россыпи «Пичугинской горы» в одной из проб содержание МПП составило 223 г/т). Максимальные количества МПП отмечались в бассейне р. Ульдегит. В дражных концентратах золотодобычи по рр. Могот, Большой и Малый Ульдегит, Уган и ряду других отмечаются весовые (десятки — первые сотни мг/м³ концентрата, полученного из 800–1000 м³ промытой породы) содержания ферроплатины, самородной платины, сперрилита. Размер зерен последнего достигает 1–3 мм. В бассейне руч. Табачного (правого притока р. Ульдегит) при промывке 3 кг аллюви-

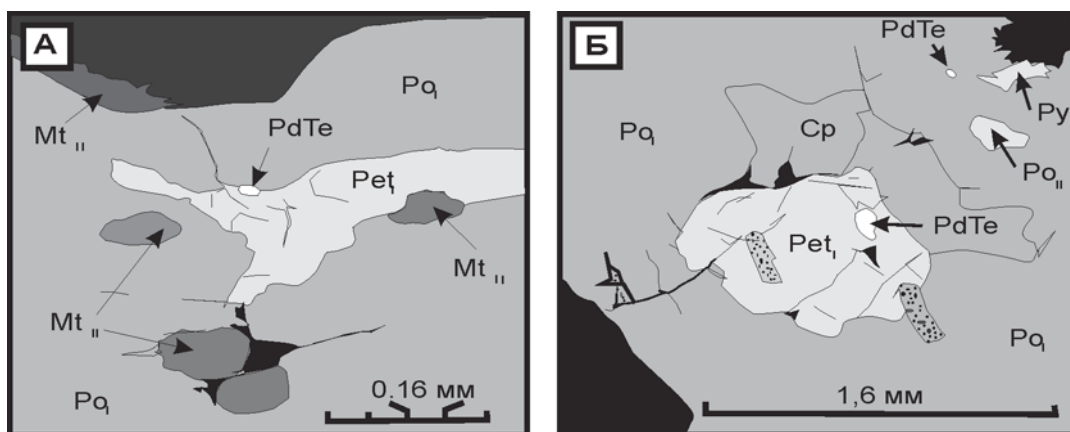


Рис. 1. Котульскит в медно-никелевых рудах проявления Никелевое.

А — наиболее крупные выделения котульскита по границам зерен пирротина и пентландита;

Б — котульскит (Pd Te) внутри кристаллов пентландита (Pet) и пирротина (Py)

ально-делювиального глинисто-щебенистого материала обнаружил 63 зерна сперрилита размером 0.1—0.2 мм. В черном шлихе из элювиальных отложений руч. Маристого (правого притока р. Иликан) установлено содержание Pt в количестве 61 г/т.

Кроме того, шлиховым опробованием МПГ установлены в среднем течении руслового аллювия р. Малый Могот в количестве 14 мг/м³. Представлены они неправильной формы зернами размером 0.2—0.3 мм, серого и темно-серого цвета с шероховатой, реже губчатой поверхностью и метасоматическим блеском, слабоковкие, электромагнитные. По составу большинство зерен соответствует изоферроплатине (Pt₃Fe), а одно — самородной платине.

По руч. Вороновский и руч. Голубой (правых притоков р. Большой Джуваскит), дренирующих ультраосновные породы Джуваскитского массива, в шлиховых пробах из золотоносных пластов россыпей выявлены единичные зерна сперрилита размером до 0.5 мм.

По руч. Гамазовский (левого притока р. Гилуй), в шлиховых пробах аллювиальных отложений и концентрате установлена самородная платина, представленная очень мелкими чешуйками размером 0.05—0.2 мм. Также известно, что в этой россыпи в 1934 году при отработке старателями обнаружено несколько очень тонких пластинок самородной платины размером около 3 мм². Недалеко от руч. Гамазовский по р. Гилуй в 1934 году при отработке косовой россыпи старателями было намыто 10—12 г платины, а также встречались единичные зерна сперрилита.

Авторами в результате шлихового опробования в долинах рек Большие Дамбуки, Малые Дамбуки, Худачи, Малый Могот, Большой Ульдегит, Малый Ульдегит, Средний Ульдегит, Джалта, ручьям Горациев-

ский, Радостный, Покосный, Всесвятский, Большой Эмак, Малый Эмак и др. в аллювии были обнаружены МПГ (сперрилит, ферроплатина, осмистый иридий, сперрилит) с содержанием 0.5 до 9150 мг/м³ массы. Спектральным анализом электромагнитной фракции шлиховых проб из россыпей р. Джалта, руч. Горациевский, Эмаки и Покосный были получены содержания платиноидов от «следов» до 100 г/т, Ni до 0.07 %, Si до 0.05 %. Эти данные свидетельствуют о том, что кроме самостоятельных минералов, МПГ в шлиховых пробах и концентратах входят в рассеянном состоянии в другие минералы (например, ильменит, хромит и др.).

Коренными источниками россыпей проявлений МПГ являются выявленные в последние годы, малые интрузии габбро, габбро-норитов, перидотитов, пироксенитов, кортландитов, горнблендитов, дунитов и серпентинитов с массивным и вкрапленным сульфидным платиноидно-медно-никелевым оруденением (рудопроявления Никелевое, Стрелка, Таежка, Аляска, Тремолитовое; перспективные участки Северный, Южный, Джалта, Горациевский). МПГ представлены главным образом сперрилитом и котульскитом.

На рудопроявлении Никелевое в аншлифах были обнаружены вкрапленники теллурида палладия — котульскита (рис. 1). Котульскит встречается в виде изометричных округлых выделений размером не более 0.08 мм по длинной оси среди пентландита первой генерации или по границам его зерен с пирротинном первой генерации. Обычно размеры вкрапленников котульскита не превышают 0.01—0.03 мм. Вкрапленники имеют белый цвет и отражательную способность заметно большую, чем у пентландита (около 60 %). При больших увеличениях (400^x) в минерале наблю-

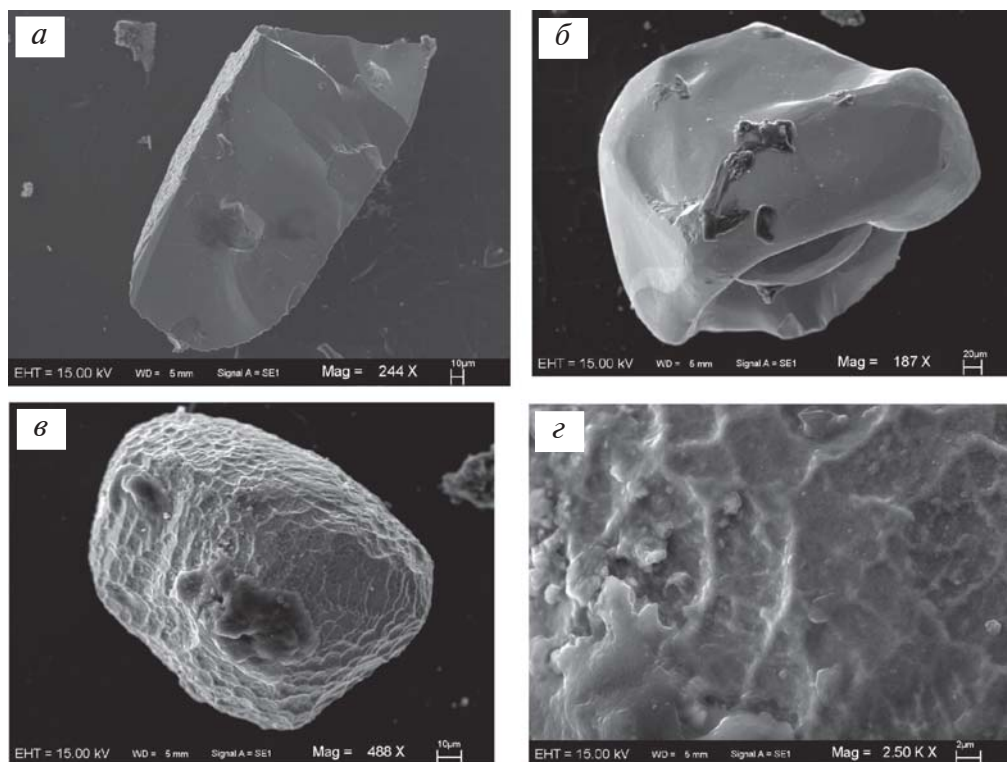


Рис. 2. Морфология кристаллов сперрилита участка Северный.

а — раковистый излом скола призматического кристалла; б — гладкооплавленная поверхность пентагондодэкаэдра; в — равномерно ямчатая поверхность; г — округлые новообразования сперрилита в ямчатых углублениях

дается зернистое строение, легко определяемое по отчетливой анизотропии со слабым цветным эффектом от синих до коричневатых тонов. Двухотражение — не наблюдалось. Твердость — низкая. По химическому составу и оптическим характеристикам этот минерал наиболее близок к безвисмутовому аналогу котульскита $(Ag_{0.13}Ni_{0.02}Pd_{0.71})_{0.86}Te_{1.14}$.

На участке Северный в шлиховых пробах из протолок медно-никелевых руд минералогическим методом выявлены кубические, пентагон-додекаэдрические кристаллы и обломки кристаллов сперрилита ($PtAs_2$) с раковистым изломом на поверхности скола; размеры их 0.1×0.12 ; 0.1×0.13 ; 0.14×0.26 мм. Поверхность платиноидов от гладкой до равномерно-ямчатой с чашеобразным углублением. При увеличении 2500 в углублениях чешуйчатой структуры отмечаются округлые новообразования размером 1-2 микрона, вероятно, за счет сорбции и осаждения ионов из гидротермальных систем на дефектную поверхность существующей фазы (рис. 2). Такое предположение не исключается, если учитывать то обстоятельство, что в гидротермальных условиях роста кристал-

лов роль сорбционного захвата, в целом, незначительна и становится важной только при активизации специфических механизмов, удержания, связанных с дефектами структуры поверхности [1].

Таким образом, в пределах Дамбукинского рудного района установлен новый для Верхнего Приамурья тип платиновометалльных месторождений — платиново-золотые россыпи, что в совокупности с проведенными ранее по программе «Платина России» исследованиями позволит дать современную оценку промышленного потенциала самой перспективной в этом отношении Верхнеамурской платиновометалльной провинции.

Литература

1. Таусон В. Л. Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов // Геохимия, 2005. № 2. С. 213—219.

ТРАВЕРТИНЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ СОВРЕМЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ИСТОЧНИКОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПЫМВАШОР)

Т. П. Митюшева¹, В. И. Силаев¹, В. Ю. Лаврушин²

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *mityusheva@geo.komisc.ru*
Геологический институт РАН, Москва; *v_lavrushin@ginras.ru*

В настоящее время все актуальнее становится исследование современных травертиновых образований, результаты которых способствуют пониманию генезиса их палеоаналогов, сформировавшихся на всем протяжении геологической истории. Особенностью такого рода минерализаций является реализация в них масштабного и часто разнонаправленного изотопного диспропорционирования карбонатного углерода и кислорода. Понимание причин и механизмов этого процесса может способствовать дальнейшему развитию теорий природного минерало-, пороодо- и рудообразования. Объектом наших исследований послужили кальцитовые травертины на р. Пымвашор, образовавшиеся в условиях влажного субарктического климата полярного Предуралья.

Травертины здесь генетически связаны с источниками теплых (до 25.8–27.1 °С) минеральных вод, приуроченных к зоне трещиноватости закарстованных известняков D_3-C_1 . Воды имеют хлоридный–натриевый состав (табл. 1), величина их общей минерализации (TDS) составляет 1.5–2.1 г/л [1]. Они характеризуются слабощелочными pH (7.8–7.9) и слабо-восстановительными значениями Eh (+65 ÷ +75 мВ). В качестве примесей установлены (мг/л): Si (3.0), Sr (1.6–2.0), Br (1.6–1.9), а также многочисленные микроэлементы (рис. 1).

Для всех вод характерно повышенное содержание ^{226}Ra (0.21–0.36 Бк/л). Состав свободных газов — азотный (N_2 64–99 %), обнаружены гелий (0.01–0.03 %) и радон (1.7–59 Бк/л). Водорастворенные газы также

Таблица 1

Химический состав вод минеральных источников Пымвашор

Источники	TDS, г/л	pH	t°C	CO ₂ расч., мг/л	Основные макрокомпоненты, г/л						Формула солевого состава воды
					Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
1 группа	1.9–2.1	7.8–7.9	25.8–27.1	3.3	0.55–0.57	0.12–0.13	0.04	1.05–1.07	0.12–0.155	0.15–0.16	$M_{1.9-2.1} \frac{Cl(84-85)SO_4(7-9)HCO_3 7}{Na 72 Ca 18 Mg 3 K 1}$
2 группа	1.5–1.9	7.8	19.5	3.6	0.46	0.10	0.03	0.86	0.11	0.17	$M_{1.5-1.9} \frac{Cl 83 SO_4 8 HCO_3 9}{Na 72 Ca 18 Mg 2 K 1}$

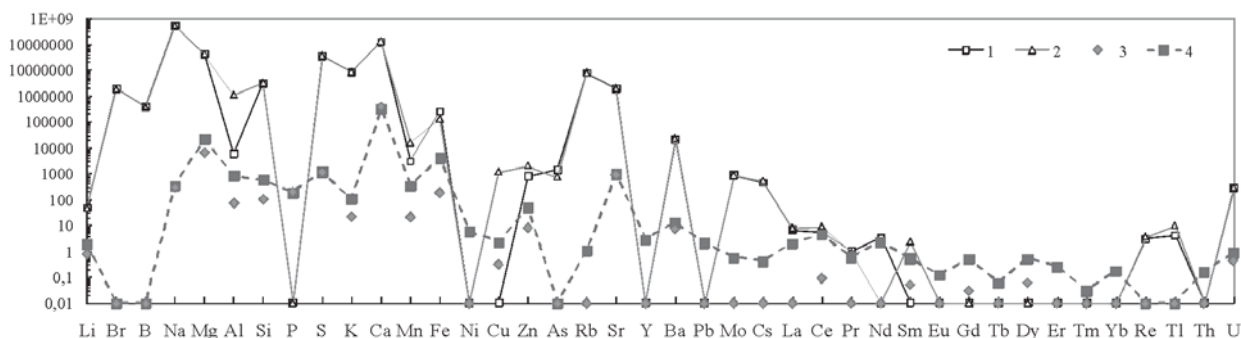


Рис. 1. Содержания элементов в минеральных водах (г/м^3) источников Пымвашор (1—2), травертинах (г/т) (3 — «старых», 4 — травертиновых корках)

представлены в основном азотом (64–78 %) с примесью углекислого газа (3.4 %) и кислорода (18.6 %). Содержание сероводорода достигает 1.7 мг/л [1–3]. Формирование вод источников происходило при взаимодействии вод смешанного генезиса (при преимущественной роли вод атмосферного питания) с вмещающими морскими карбонатными породами.

На склонах р. Пымвашор вблизи источников минеральных вод выявлены коренные обнажения и развалы травертиновых образований, представляющих собой плотную туфообразную карбонатную породу желтоватого цвета. По характеру проявления, морфологии и относительному возрасту эти образования подразделяются на «старые» травертины и травертиновые корки (до 5 мм), залегающие вблизи высохших источников, а также «новые» травертины, приуроченные к ныне действующим источникам. «Старые» травертины образуют своеобразные террасы шириной 3–4 м, высотой до 2 м. По описанию, сделанному И. А. Куликом [4], травертиновые террасы протягиваются вдоль речных берегов на 10–12 м и в ряде случаев образуют как бы расходящийся книзу лестничный каскад в 12 ступеней шириной до 20–25 м и совокупной протяженности более 50 м. Образования старых травертинов располагаются на 10–20 м выше по склону от современных выходов термальных источников. Травертиновые корки (толщина варьируется в пределах от 5 мм до 2 см) являются более молодыми образованиями на поверхности палеозойских известняков. Известно, что время их образования началось ранее 1905 года и по 1954 год.

Из приведенных данных (рис. 1) следует, что по асортименту микроэлементов минеральные воды и травертиновые образования близки. Свежие травертиновые

корки более обогащены микроэлементами, чем «старые» травертины. Из лантаноидов в исследуемых водах присутствуют La, Ce, Pr, Nd, Sm. В «старых» травертинах в очень низких концентрациях выявлены Ce, Sm, Gd и Dy. В травертиновых корках установлены практически все лантаноиды, за исключением Ho и Lu. Тренды их содержаний, нормированных на постархейский глинистый сланец (РААС) (рис. 2), в целом субгоризонтальны.

Исследования показали [4], что формирующиеся на р. Пымвашор травертины по химическому и нормативно-минеральному составу отличаются от сопряженных с ними палеозойских известняков. Они почти нацело сложены карбонатным веществом (табл. 2, 3). Наиболее чистыми по составу являются травертиновые корки. Массивные травертины, особенно «новые» содержат 4.5–8 мол. % MnCO_3 и MgCO_3 . Содержания большей части элементов-примесей значительно уступают кларкам для карбонатных осадочных пород. Исключение составляют лишь сера и стронций, содержания которых в травертинах достигают 2–3 кларка.

Фазовая диагностика травертиновых карбонатов осуществлялась методом рентгеновской дифрактометрии. Почти все полученные рентгенограммы отвечают слабомагнезиальному кальциту с параметрами элементарной ячейки (нм): $a_0 = 0.4975\text{--}0.4980$; $b_0 = 1.7014\text{--}1.7031$.

Линии арагонита наблюдались лишь на дифрактограммах «новых» травертинов. Появление этих линий мы объясняем примесью к травертиновым карбонатам детрита раковин современных моллюсков, состоящего, как известно, из арагонита. По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа в этом травертиновом кальците имеется постоянная эндокрип-

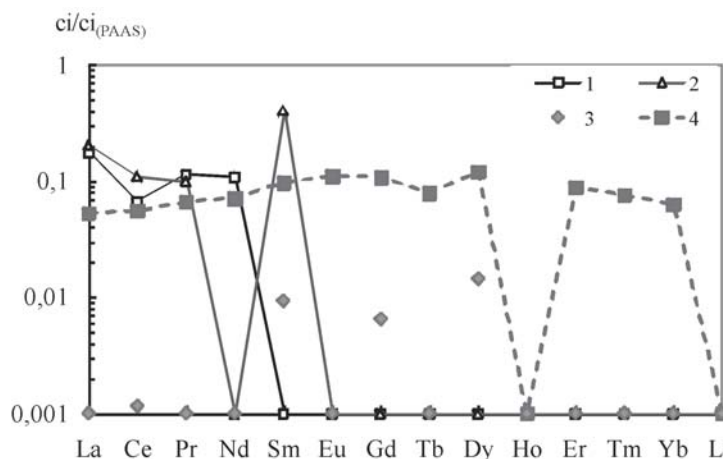


Рис. 2. Спектры РЗЭ вод (1—2) и травертинов (3—4) источников р. Пымвашор (нормированы на РААС). 3 — «старые» травертины; 4 — травертиновая корка

Таблица 2

Химический состав карбонатолитов и травертинов, мас. %

№№	CO ₂	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Нераств. остаток	Сумма
1	43.43	41.93	9.8	0.03	He обн.	0.4	0.02	3.05	98.58
2	43.33	55.63	0.2	0.01	«	0.05	0.01	0.1	99.43
3	43.35	55.24	0.59	0.01	«	0.05	0.01	0.16	99.51
4	42.12	53.64	0.77	0.01	«	0.05	0.05	0.14	96.88
5	34.82	43.09	0.76	0.03	0.18	0.11	0.06	13.65	92.62
6	40	50.54	0.76	0.04	He обн.	0.16	0.04	3.74	95.38

Примечание. 1 – известняк; 2 – известняк под коркой травертина; 3 – то же; 4 – травертин «старый»; 5 – травертин «новый»; 6 – травертиновая корка.

Таблица 3

Миный (мол. %) и нормативно-минеральный составы (%) карбонатолитов и травертинов

№№	Миные			Нормативные минералы	
	CaCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	Кальцит	Доломит
1	75.87	0.04	24.09	51.81	48.18
2	99.99	0.01	He обн.	100	Нет
3	99.99	0.01	«	100	«
4	99.99	0.01	«	100	«
5	97.23	0.05	2.72	100	«
6	99.27	0.07	0.66	100	«

тная примесь SO₃, составляющая 0.3–0.7 мас. %. Методом ЭПР в нем установлена также структурная примесь марганца, достигающая 200–400 г/т.

В растровом электронном микроскопе травертины обнаруживают микритутовую структуру, на фоне которой выделяются участки тонкозернистого кальцита. По габитусу карбонатные индивиды подразделяются на преобладающие ромбоэдрические и изредка встречающиеся предположительно скаленоэдрические. Часть карбонатного вещества представлена обособленными глобуловидными агрегатами однообразных ромбоэдрических кристаллитов субмикронного размера (возможно результат псевдоморфного замещения микробильных пленок). Широким распространением в травертинах пользуются псевдоморфные карбонатные замещения разнообразных организмов (цианобактерий, диатомей и др.). В качестве минеральных примесей в травертинах установлены кварц, полевые шпаты, циркон, ильменит, магнетит, гидрогетит. Особенностью «новых» травертинов является их насыщенность детритом раковин пресноводных моллюсков.

Известняки, вмещающие водные источники, характеризуются типичными для палеозойских морских карбонатолитов изотопными характеристиками углерода ($\delta^{13}\text{C}$ 1.4–2.2 ‰ PDB) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ 24.6–28.1 ‰ SMOW). Травертины сложены более изотопно-легкими карбонатами ($\delta^{13}\text{C}$ –4.4...–5.7 ‰ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ 13.7–14.4 ‰ SMOW). При этом изотопные составы углерода и кислорода в них связаны обратной корреляцией ($r = -0.45$). В целом, полученные нами по травертинам источников Пымвадор изотопные данные довольно близки к характеристикам травертинов

термальных источников Восточной Чукотки [6]. Присутствие в карбонатах исследованных травертинов изотопно-легкого кислорода и углерода свидетельствуют об их заимствовании из минеральных вод смешанного генезиса (с учетом потери части легкого $\delta^{13}\text{C}$ при дегазации и испарении).

Работа выполнена при поддержке НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Mityusheva T. P., Simakova Y. S., Lavrushin V. Yu. Mineral formation in the springs of the mineral waters of the European North-East // Proceedings of 12-th Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-12), China, 2007. Ed. T. D. Bullen & Y. Wang. Volume 1. P. 437–440.
2. Ртищева Е. В. Отчет о рекогносцировочном исследовании минеральных вод и грязей на территории Коми АССР и Ненецкого округа Архангельской области (Минералводская партия экспедиции 17-го района, 1952). Ленинград, 1953.
3. Воллосович К. К., Князев С. А. Отчет «Геологические исследования в северной части гряды Чернышева летом 1954 года». Воркута, 1956.
4. Кулик Н. А. Источники Пым-Ва-Шор // Изв. Архангельск. об-ва изучения Русского Севера. 1909. № 12.
5. Силаев В. И., Чайковский И. И., Митюшева Т. П., Хазов А. Ф. Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 68 с.
6. Лаврушин Ю. В., Кулишов В. Н., Киквадзе О. Е. Травертины Северного Кавказа // Литология и полезные ископаемые, №2, 2006. С. 1–30.

БЕЗМАРГАНЦЕВЫЙ КАЛЬЦИТ — ПОКАЗАТЕЛЬ ГИПЕРГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Ф. А. Муравьев, А. А. Галеев, А. Ф. Исламов

Казанский федеральный университет, Казань
fedor.mouraviev@ksu.ru, akhmet.galeev@ksu.ru, Albert.Islamov@ksu.ru

Наиболее распространенной изоморфной примесью в кальцитах разного возраста и генезиса является Mn^{2+} , замещающий ионы Ca^{2+} в его структуре. Ионы Mn^{2+} в $CaCO_3$ являются парамагнитными, что позволяет надежно диагностировать кальцит по спектрам ЭПР при содержании Mn от 10^{-5} до 1 %. Более того, существует методика диагностики и полуколичественной оценки содержания минералов в поликристаллических карбонатах по спектрам ЭПР Mn^{2+} [2]. Однако давно известно, что «в гипергенных кальцитах, образовавшихся в щелочной среде в окислительных условиях Mn^{2+} отсутствует, ... в таких условиях марганец превращается в MnO_2 , уходя из решетки $CaCO_3$ » [6]. Следовательно, даже такой высокочувствительный метод, как ЭПР, не всегда может установить наличие и, тем более, дать оценку содержания кальцита в породе. В этой связи можно ли рассматривать отсутствие Mn в кальците как типоморфный признак гипергенного образования?

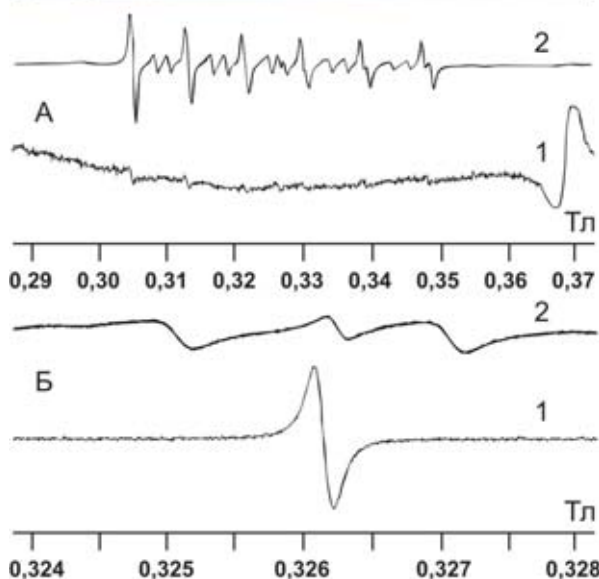
Объектами исследования были натечные кальциты и вмещающие их породы Среднего Поволжья и некоторых других регионов России. Методами исследования натечных кальцитов и марганцевых соединений служили: полевое описание, оптическая и электронная микроскопия (растровый электронный микроскоп РЭММА-202М с энерго-дисперсионным анализатором ЭДАР), электронный парамагнитный резонанс (спектрометры X-диапазона ПС100.Х). Исследуемые кальциты представлены пещерными сталактитами, жильными телами разной формы, а также различными корочками в пустотах и на плоскостях наложения пород, которые могут образовывать различные взаимопереходы между собой. Форма и толщина кальцитовых натечков, характер заполнения трещин и пустот свидетельствует об их образовании путем растворения карбонатных пород и перетолжения кальцита инфильтрующимися водами атмосферных осадков, т. е. сверху вниз. Все исследуемые натечные кальциты из разных регионов, по данным ЭПР-анализа, не содержат изоморфного Mn^{2+} (в пределах чувствительности метода), но часто содержат метастабильные радиационные центры и органические радикалы животного ряда [4]. В то же время древние карбонатные породы, вмещающие натечные кальциты и служащие для них источником вещества, всегда обладают заметной примесью изоморфного Mn^{2+} (см. рисунок).

В Среднем Поволжье, в области распространения пермских карбонатных и терригенных пород, в обнажениях часто встречаются точечные выделения («звездочки»), дендриты и налеты гидроокислов Mn на стенках трещин и плоскостях наложения. Толщина этих выделений, как правило, не превышает 1 мм, максимально развиты они в приповерхностной, наиболее выветрелой, части пород, не проникая глубже 1—3 м от поверхности. В пределах каждого разреза можно наблюдать определенную закономерность: выделения гидроокислов Mn тяго-

теют к верхним частям, а натечные кальциты — к нижним, приподошвенным частям разрезов.

Гидроокислы Mn представлены минералами группы пиролюзита-псиломелана, чаще всего образуют на поверхности карбонатных пород комковато-почковидные агрегаты размерами 0.1—2 мм, причем значительная часть их находится в пустотах выщелачивания, не выступая над поверхностью. Электронно-микроскопическое изучение минералов Mn не обнаружило явных признаков их биогенного происхождения, это аморфные образования неправильной формы, обволакивающие минеральные зерна субстрата. В виде примесей в них встречаются Ni, Cr и другие элементы группы Fe.

Механизм формирования натечных безмарганцевых кальцитов представляется нам следующим. Воды атмосферных осадков, просачиваясь через почву, обогащаются CO_2 и органическими кислотами, что способствует растворению древних карбонатных пород (как известняков, так и доломитов). Марганец, осво-



Натечный кальцит (1) на древнем известняке (2) и их характерные спектры ЭПР: А — спектры ионов Mn^{2+} в $CaCO_3$; Б — спектры углеродных радикалов после $600^\circ C$ отжига. Среднее Поволжье, пермские отложения

божающийся при растворении в виде Mn^{2+} , в силу геохимических особенностей, сразу образует аквакомплексы, которые в щелочной среде на окислительном или испарительном барьере в приповерхностной части пород выпадают в осадок в виде налетов $MnO(OH)$, $MnO_2 \cdot nH_2O$, MnO_2 и других образований. Выпадение гидроокислов марганца способствует «подкислению» раствора. Поэтому железо дольше сохраняет свою миграционную способность, возможно, в виде железоорганических комплексов, и переходит в минеральную форму вместе с новообразованным натечным кальцитом благодаря деятельности специфических микробных сообществ (в том числе железобактерий, по [1]) в полостях пород. Косвенно на это указывает постоянное присутствие в натечных кальцитах рассеянного органического вещества животного ряда, дающего сигналы ЭПР углеродных радикалов после $600^\circ C$ прогрева образцов [3, 4]. Выпадение кальцита в осадок биогенным или химическим путем происходит только при полном насыщении карбонатами Ca инфильтрующихся растворов, что достигается в нижних частях геологических разрезов. На разделение железа и марганца в процессах гипергенеза указывал В. И. Силаев [5] при изучении вертикального профиля марганценозной коры выветривания на Полярном Урале.

Скопления гипергенных минералов марганца в Среднем Поволжье редко достигают рудных концентраций, так как его содержание в палеозойских породах невели-

ко, и его соединения довольно быстро подвергаются размыву, вовлекаясь в новый цикл литогенеза. По существу, мы видим на наших разрезах самые ранние стадии формирования марганценозной коры выветривания, которая в иных условиях достигает полного развития.

Сравнительный анализ парамагнитных примесей, характерных для кальцитов различных генетических типов, изученных нами за последние годы, показал явное отличие гипергенных кальцитов от всех остальных типов (см. таблицу). Оно заключается, прежде всего, в очень низких концентрациях, иногда ниже пределов обнаружения, парамагнитных примесей Mn^{2+} в гипергенных кальцитах. Аналогичные свойства отмечены также для кальцита сталактитов и натечков из пещер Западных Татр (Польша) в [7].

Подводя итог нашим исследованиям, можно сделать следующие выводы: 1) в процессе гипергенеза карбонатных пород, содержащих изоморфный Mn^{2+} , происходит выделение Mn в виде собственных минералов — оксидов и гидроксидов, которые по времени образования и пространственно отделены от натечных кальцитов; 2) гипергенные натечные кальциты содержат углеродные радикалы органического вещества, что свидетельствует об их возможном биогенном образовании; 3) отсутствие или предельно низкая концентрация парамагнитных центров изоморфного марганца в кальцитах может служить типоморфным признаком гипергенных условий их образования.

Парамагнитные признаки кальцитов разного генезиса

Генетические типы кальцитов	Парамагнитные центры				
	Mn^{2+}	Fe^{3+}	SO_2^-, SO_3^-	CO_2^-, CO_3^-	$C_{орг}$
Осадочный палеозойских пород; n=2000	+	+/-	+	-	+/-
Метаморфический (известняки и мраморы); n=20	+	+/-	+/-	-	+/-
Гидротермальный; n=10	+	+/-			
Гипергенный натечный; n=50	-			+/-	+
Гипергенный жильный; n=10	-	+	-	-	

Литература

1. Королев Э. А., Хузин И. А., Леонова Л. В., Галеев А. А. Минералогические особенности аутигенных кальцитов Сюкеевского месторождения битумов как результат взаимодействия биогенных и абиогенных факторов // Ученые записки Казанского университета, серия «Естественные науки», 2008. Т. 150, кн. 3. С. 162—168.
2. Крутиков В. Ф., Щербаков В. Д. Экспрессная диагностика кальцита, магнетита и доломита в карбонатсодержащих породах методами ЭПР и фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ: методические рекомендации НСОММИ № 110. М.: МПР РФ, 1995. 34 с.
3. Муравьев Ф. А., Винокуров В. М., Галеев А. А. и др. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. 2006. № 2. С. 40—45.

4. Нугманов И. И., Муравьев Ф. А., Галеев А. А. и др. Типоморфные признаки натечных карбонатных образований, выявляемые методом электронного парамагнитного резонанса // Минералогия техногенеза-2006. Миасс, 2006. С. 315—318.
5. Силаев В. И. Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования: автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 2006. 40 с.
6. Щербина В. В., Урусов В. С., Герасимовский В. И. Изоморфные пути марганца в природе // Геохимия. 1971. № 12. С. 1403—1412.
7. Wencka M., Lijewski S., Hoffmann S. K. Dynamics of CO_2 radiation defects in natural calcite studied by ESR, electron spin echo and electron spin relaxation // J. Phys.: Condens. Matter., 2008. V. 20. 255237.

СТРАТЕГИЯ ПРИКЛАДНЫХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАЦИОНАЛЬНОГО И БЕЗОПАСНОГО ОСВОЕНИЯ РАЗНОТИПНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

С. К. Мустафин

Башкирский государственный университет, Уфа

sabir.mustafin@yandex.ru

Задачи комплексного использования природного и техногенного минерального сырья старых горно-рудных регионов рассматриваются на примере Южного Урала.

На территории региона Южного Урала, в частности Республики Башкортостан (РБ) — одного из промышленно развитых субъектов Российской Федерации (РФ), широкое развитие получили добыча и переработка разнотипного минерального сырья. В РБ сегодня известно 1170 месторождений, сырьевая база которых обеспечивает мощный комплекс, включающий добычу и переработку углеводородов (УВ), чёрную и цветную металлургию, химическое производство, добычу и переработку неметаллических полезных ископаемых.

Концепция рационального использования минеральных ресурсов РБ предполагает решение экономических и экологических проблем горнорудных предприятий на основе: современной технологии добычи и переработки, руд с завершённым технологическим циклом производства; вовлечения в переработку пород вскрыши, забалансовых руд, гидроотвалов, пиритных концентратов и др. с комплексным извлечением металлов; комплексной утилизации разнотипного техногенного минерального сырья.

Туканским рудоуправлением в качестве отхода обогащения было аккумулировано 170 млн т природнолегированной окси-гидроксидной руды, содержащей около 40 % железа, представленной турьитами, жёлтыми и коричневыми охрами, дисперсными фазами гётита и гидрогётита (размерами до 10 нм), примесью гематита, ферроксинита, окси-гидрооксидов марганца, кварца, иллит-гидрослюда, каолинита, галлуазита, гиббсита, бёмита, шамозита. Изучение с помощью электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии выявили характерные для турьитов игольчатые частицы и лапчатые сростки (50–1000 нм); для охр округлые выделения размерами 100 нм. Данные минералогических исследований позволяют выбрать оптимальную технологию для рациональной переработки техногенного сырья [3].

В комплексных рудах Учалинского, Западно-Озёрного, Ново-Учалинского, Октябрьского Сибайского, Подольского, Юбилейного медно-колчеданных месторождений, наряду с Cu и Zn в качестве ценных компонентов присутствуют: Au, Ag, Cd, In, Se, Te, PGE и др. В мировой добыче объекты этого типа дают 5 % Au и 40 % Ag, находящихся в сырье в виде микрофазовых (1–100 мкм) включений собственных минералов или, так называемого, «упорного» тонкодисперсного Au и Ag в сульфидах. Низкие (10–20 %) технологические показатели извлечения Au из Cu-Zn руд Урала обусловлены недостаточной изученностью форм нахождения и распределения по минеральным фазам и ассоциациям, неадаптированностью приме-

няемых технологий к извлечению Au [8], что справедливо и в отношении возможности комплексного извлечения из таких руд Ag и PGE.

В рудах Учалинского месторождения содержание свободного Au составляет 3–4 %, в сростках — 10–12 %, тонкодисперсного «упорного» в сульфидах — 85 %, чем обусловлены значительные (до 29 %) потери Au с хвостами флотации при обогащении. Основная часть Au и Ag находится в рассеянном состоянии в сульфидах — сфалерите, пирите и халькопирите; концентрацию металлов в рудах определяют самородное золото, сульфиды (петровскит, аргентит), теллуриды (гессит, эмпрессит, калаверит), и сульфосоли серебра (Ag-теннантит-тетраэдрит и Ag-тетраэдрит с 7–8 % Ag, пирсеит). Самородное золото низкопробное, составом от $Au_{0.69}Ag_{0.31}$ до $Au_{0.34}Ag_{0.59}Hg_{0.1}$, содержит Hg до 11.3 мас. %, имеет размеры 5–30 мкм и располагается на поверхности и в трещинах кристаллов пирита. Главный концентрат Ag — блёкляя руда, реже борнит, второстепенные — теллуриды и др. [2].

Данные о минеральных формах Au и Ag необходимы для оптимизации существующих и разработке новых технологий комплексного использования минерального сырья. Весьма актуально это для лежалых хвостов флотации и неликвидного пиритного концентрата, состав которых в процессе длительного (десятилетия) хранения существенно изменится.

Основные ресурсы Au РБ связаны с комплексными медно-колчеданными рудами, и бурями железняками зоны окисления («железными шляпами») этой группы месторождений.

В бурых железняках месторождения Бакр-Узяк присутствуют самородное золото и амальгама золота размерами 0.01–0.1 мм состава $Au_{0.81}Hg_{0.19}$. В самородной меди совместных фаз Cu и Au не обнаружено. Плотная и мощная плёнка куприта (Cu_2O), покрывающая частицы самородной Cu резко снижает эффективность гидрометаллургии Cu. Электронно-микроскопическое изучение самородного Au из бурых железняков выявило развитие плотных, часто сплошных «рубашек» гидроксидов железа которые могут снизить технологические показатели, как гравитации, так и гидрометаллургии Au и Ag — кучного выщелачивания Au цианированием, впервые применённым на Урале НПФ «Полиметалл» в 1996 году на бурых железняках месторождений РБ. Низкая пробность самородного Au в составе колчеданных руд не позволяет успешно применять подземное выщелачивания (хлоринацию).

Большинство россыпей Au РБ к настоящему времени отработаны старателями. Многие объекты представляют собой техногенные россыпи, т. к. содержат не извлекаемый при гидродобыче металл мелкого (0.9–0.05 мм) и пылевидного (0.05–0.01 мм) классов [6], доля которого в россыпях региона часто превышает

ет 75 %. Для извлечения «золотой пыли» уральскими старателями традиционно использовалась ныне запрещённая технология амальгамации, которая привела к ртутному загрязнению окружающей среды. Техногенная амальгама Au состава Au_6Hg_5 установлена в отвалах отработки россыпей р. Авзян и др. Поверхность золотин покрытых плёнкой техногенной амальгамы Au, как показало электронно-микроскопическое изучение, обладает специфической коррозионной структурой. В самом самородном Au из отвалов россыпи установлены включения фаз Au_6Hg_5 , Au_5Hg_8 . Техногенная Hg совместно с мелким и тонким Au выделяется из отвалов центробежными концентраторами и винтовыми шлюзами, что позволяет решить и экологическую проблему. Возможно извлечение и других мелких ценных минералов — рутила, ильменита, монацита, циркона и др. из песков отсева разработки месторождений песчано-гравийных смесей (ПГС).

Минералы PGE встречаются реже Au, однако повышают ценность комплексных россыпей. Рентгеноструктурным анализом в аллювиальной россыпи Au на р. Урал установлены фазы туламинита — Pt_2FeCu ; самородного иридия — Ir с примесью ферроплатины — Pt_3Fe ; самородного иридия — Ir; рутенистого осмия — $OsRu$; иридистого осмия — $Os_{13}Ir_7$; рутенистого иридия — $Ir_{53}Ru_{47}$, самородного осмия — Os. Рентгеноспектральный анализ показал, для иридоосмина из россыпи свойственны примеси (мас. %): Ru (8.53–9.56), Cu (0.42–0.6) и Fe (0.31–0.42). В металлургических шлаках золотомедного завода (1 млн. т.) техногенное Au представлено чешуйками размерами до 0.25 мм. В техногенной Cu из шлаков выявлена фаза Au_3Cu . Извлечение металлов из техногенного сырья потребует специальных исследований.

В древних золотоносных конгломератах «упорное» Au концентрируется в гематите и магнетите, а свободное Au является магнитным, что следует учесть при выборе технологии.

Перспективным при современных рыночных ценах на Au — более 1430 дол. США за тройскую унцию представляется переработка млн. т. разнотипного техногенного сырья представленного: хвостами флотации золото-пиритных руд и хвостами перколяции золотоизвлекательных фабрик, лежалыми эфельными отвалами бегунных фабрик, пиритными огарками — отходами сернокислотного производства, песками отсевов ПГС.

Вскрышные породы — сырьё для производства щебня для асфальтобетона, нуждаются в исследованиях, определяющих как прочность самого минерального остова, так и адгезии — сцепления с битумом которым можно управлять, используя адгезионные добавки [1]. Эффективный рециклинг разнотипного техногенного сырья невозможен без изучения с привлечением всего арсенала методов современной технологической минералогии от макро- до наноуровня. Инвестиционная привлекательность объектов определяется полнотой технологических характеристик минерального сырья, всесторонне изученного с использованием современных прецизионных методов анализа, позволяющих оптимально реализовать ресурс современных совершенствующихся технологий переработки [4].

Минералогические исследования могут помочь в решении проблемы природы 60 как ценных, так и вредных микроэлементов, сегодня известных в составе нефти. В нефтях оренбургских месторождений концентрация PGE может достигать первых $n \cdot 10$ мг/т. Поскольку высокие концентрации PGE отличают характерные для региона вязкие, тяжелые, смолистые и сернистые нефти, практический интерес к ним вполне обоснован [5]. Объекты нуждаются в экологическом мониторинге естественных радионуклидов (ЕРН) U, Th, Ra. В настоящее время мониторинг радиационной обстановки является составной частью природоохранных работ на нефтепромыслах работ всех нефтегазоносных провинциях мира. Требуют минералогического изучения объекты техногенного радиационного загрязнения — осадки в насосно-компрессорных трубах, трубопроводах, емкостях и резервуарах солей U, Th, Ra, радиоизотопов K, Sr, генерирующих мощности экспозиционной дозы излучения [7].

Актуальны исследования пород отражающих горизонтов месторождений, изучение первичного состава и вторичных изменений свойств коллекторов в процессе добычи УВ.

Литература

1. Буртан С. Т., Мустафин С. К. Состав и свойства минерального остова в связи с проблемой управления качеством асфальтобетона // Дорожная техника 2010. С. 84–91.
2. Викентьев И. В., Молошаг В. П., Шишакова Л. Н. и др. Формы нахождения благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: Мат-лы конф. посвящ. 100-летию Н. В. Петровской. М.: ИГЕМ РАН, 2010. Т. I. С. 100–102
3. Кочергин А. В. К проблеме генезиса плотных и дисперсных окси-гидрооксидных руд железа Зигазино-Комаровского рудного района // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды науч. чтений памяти Н. П. Чирвинского. Пермь, 2008. Вып. II. С. 230–237.
4. Мустафин С. К. Задачи прикладных минералогических исследований в старых регионах добычи и переработки рудного сырья (на примере Южного Урала) // XI съезда Российского минералогического общества. СПб.: РМО, 2010. С. 358–360.
5. Панкратьев П. В., Пономарева Г. А. К вопросу о распределении микроэлементов в нефтяных месторождениях Оренбургской области // Нефтегазовые технологии: Международная науч.-практ. конференция. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. Т. II. С. 91–95.
6. Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Недра, 1973. 347 с.
7. Тараборин Д. Г., Гацков В. Г., Дёмина Т. Я. Радиология нефтегазоносных районов западного Оренбуржья. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2003. 160 с.
8. Чантурия Е. Л. Развитие теории и методов модификации технологических свойств минералов в разделительных процессах обогащения труднообогатимых руд цветных и редких металлов. Дис. доктора техн. наук. М., 2006. 338 с.

РАЗНООБРАЗИЕ БЛЁКЛЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛЕБЕДИНОЕ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АЛДАН)

С. Н. Ненашева

Минералогический музей РАН, Москва

Nenashevasn@mail.ru

Геологическая характеристика месторождения Лебединое дана по работам А. И. Фасталовича, Н. В. Петровской [7] и Н. В. Петровской [5] в статье С. Н. Ненашевой, В. Ю. Карпенко, Л. А. Паутова [4]. Приводим короткое описание. В толщу слабо метаморфизованных доломитов кембрия, лежащих на эродированной поверхности гранитов, прорвавших породы древних толщ, внедрились многочисленные малые интрузии верхнеюрского-нижнемелового возраста. Это штоки, лакколиты, дайки, преимущественно среднего состава и повышенной щелочности. В доломитах вдоль зон горизонтальных нарушений развиваются метасоматические залежи сульфидно-карбонатного состава, местами как ответвления жил [5]. Среди первичных рудных минералов преобладает пирит, присутствует халькопирит, а в отдельных жилах — гематит. Реже в рудах встречаются галенит, сфалерит, пирротин, галенобисмутит, тетраэдрит, золото, борнит, кобальтин, сульванит. Гипергенные минералы представлены гидроксидами железа, ярозитом, купритом, халькозином, ковеллином, малахитом, азурином, церусситом, гипсом, мелантеритом [7].

Исследованы образцы месторождения Лебединое (залежь Ороchonская, отвал шурфа № 7), собранные в 1941 году А. И. Фасталовичем, хранившиеся в коллекции Н. В. Петровской. Полированные шлифы изучались под

микроскопом OPTON. Химический состав исследовался на электронном микрозонде CamScan-4D с использованием энергодисперсионного спектрометра Link ISIS. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 4 нА. Дебаеграммы получались на рентгеновском аппарате УРС-50 в камере РКД 57.3 мм, FeK α излучение, Mn фильтр. Образец готовился путём экстрагирования вещества из шлифа и закатывания его в резиновый шарик.

Под микроскопом в кварц-карбонат-арсенатной массе обнаружены рудные минералы: пирит, галенит, борнит, блёклые руды, сульванит, арсеносульванит, фаматинит, пирротин, ковеллин, дигенит, анилит, спинокопит, ярроуит.

Блёклые руды очень разные. В таблице представлены средние анализы каждой разновидности. В основном они сурьмяные (см. таблицу, ан. 1 — средний из 24 анализов.). Zn — тетраэдрит зандбергерит выделяется в ассоциации с галенитом, фаматинитом, арсеносульванитом, англезитом, арсенатами меди: байдлонитом, леогангитом, эвхроитом [4]. Количество Zn в анализах переменное (от 5.14 до 8.07 мас. %, что составляет от 1.32 до 2.04 атома в формуле). Во всех анализах присутствует Ag (от 0.65 до 4.37 мас. %), что составляет от 0.1 до 0.68 атома в формуле. Количество Sb меняется от 23.53 до 28.16 мас. %, что превышает 3 атома и составляет от 3.25

Микрозондовые анализы блёклых руд (мас.%) и их пересчет на формулы из расчета 29 атомов в элементарной ячейке

№	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Pb	Te	Sb	As	S	Σ
1*	36.63	2.33	0.39	6.51	1.09	0.92		26.24	0.98	24.39	99.58
2	44.50	0.05	4.34	2.29	0.06	0.17		5.30	16.78	28.11	101.60
3**	45.70		0.01	2.96			9.99	8.70	6.58	25.87	99.93
4*	43.28			6,14			4.19	8.60	10.72	26.34	99.37
5	42.74			7.89			0.90	9.32	13.00	27.01	100.86
6	35.71	4.06	4.53	3.03		0.38		25.53	1.18	24.50	98.92
7	41.25		0.55	8.07				17.18	7.86	26.16	101.07
№ ан.	Обр. Формула									Баланс валентности Δ , %	
1	$(\text{Cu}_{9.79}\text{Ag}_{0.37})_{10.16}(\text{Zn}_{1.69}\text{Fe}_{0.12}\text{Cd}_{0.16}\text{Pb}_{0.08})_{2.05}(\text{Sb}_{3.66}\text{As}_{0.18})_{3.84}(\text{S}_{12.92}\text{Se}_{0.02})_{12.94}$									0.4	
2	$(\text{Cu}_{10.37}\text{Ag}_{0.01})_{10.38}(\text{Fe}_{1.14}\text{Zn}_{0.52}\text{Cd}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{1.68}(\text{As}_{3.32}\text{Sb}_{0.64})_{3.96}\text{S}_{12.98}$									1.3	
3	$\text{Cu}_{11.26}(\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{0.03}\text{Zn}_{0.72})_{1.00}(\text{As}_{1.41}\text{Sb}_{1.14}\text{Te}_{1.25})_{3.80}(\text{S}_{12.91}\text{Se}_{0.02})_{12.93}$									0.2	
4	$\text{Cu}_{10.19}(\text{Cu}_{0.52}\text{Zn}_{1.48})_{2.00}(\text{As}_{2.25}\text{Sb}_{1.11}\text{Te}_{0.52})_{3.88}(\text{S}_{12.91}\text{Se}_{0.02})_{12.93}$									1.8	
5	$\text{Cu}_{10.15}(\text{Cu}_{0.15}\text{Zn}_{1.85})_{2.00}(\text{As}_{2.66}\text{Sb}_{1.17}\text{Te}_{0.11})_{3.94}\text{S}_{12.91}$									1.0	
6	$(\text{Cu}_{9.48}\text{Ag}_{0.64})_{10.12}(\text{Fe}_{1.37}\text{Zn}_{0.78}\text{Pb}_{0.03})_{2.18}(\text{Sb}_{3.54}\text{As}_{0.26})_{3.80}\text{S}_{12.89}$									0.4	
7	$\text{Cu}_{10.21}(\text{Zn}_{1.94}\text{Fe}_{0.15})_{2.09}(\text{Sb}_{2.22}\text{As}_{1.65})_{3.87}\text{S}_{12.83}$									1.3	

* В том числе 0.1 мас. % Se, ** 0.12. мас. % Se.

Примечание. Ан № 1 — средний из 24 анализов цинксодежащих тетраэдрит-зандбергеритов [4], ан. № 2 — средний из 7 анализов теннантит-тетраэдритов и теннантитов [4], 3 — средний из 16 анализов голдфилдит-теннантит-тетраэдритов, 4 — средний из 6 анализов голдфилдит-теннантитов, 5 — средний из 5 анализов голдфилдит-теннантитов, 6 — средний из 8 анализов серебросодежащего тетраэдрита, 7 — средний из 8 анализов анизотропного тетраэдрит-теннантита

до 3.85 атомов в формуле. Отчетливой корреляции между Zn и As нет. Наблюдается положительная корреляция Sb и суммы Zn+Ag, отмечавшаяся ранее [2].

Тетраэдрит-теннантиты и теннантиты ассоциируются с сульфанимом, арсеносульфанимом и арсенатом Ca и Cu (тиролитом $\text{Ca}_2\text{Cu}^{2+}_5(\text{OH},\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или клинотиролином, $\text{Ca}_2\text{Cu}^{2+}_9(\text{OH},\text{O})_{10}[(\text{AsO}_4)_4(\text{SO}_4)]_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). В них прослеживаются обратные колебания содержания As и Sb (таблица, ан. 2 — средний из 7 анализов) [4].

В ассоциации с галенитом, кварцем, золотом, вторичными медными сульфидами полисоматической серии халькозина $m\text{Cu}_2\text{S}\cdot n\text{CuS}$, арсенатами меди встречаются блёклые руды, содержащие теллур: голдфилдит-теннантит-тетраэдриты (см. таблицу, ан. 3 — ср. из 16), голдфилдит-теннантиты (см. таблицу, ан. 4 — средний из 6 анализов), теллурсодержащие теннантит-тетраэдриты (см. таблицу, ан. 5 — средний из 5 анализов). Используются названия теллурсодержащих блёклых руд, согласно классификации, предложенной Н. Н. Мозговой и А. И. Цепиным [2]. Выделения блёклых руд ксеноморфные, порой они заполняют промежутки между зерен кварца, галенита, пирита, иногда обрастают кристаллы кварца. Количество теллура колеблется от 0.17 до 13.52 мас. %, что составляет от 0.02 до 1.71 атома в формуле. Теллурсодержащие блёклые руды образуют зональные кристаллы. Зоны хорошо выделяются по отражению. Светлые зоны представлены голдфилдит-теннантит-тетраэдритом, с содержанием Te от 6.63 до 13.52 мас. %, темные — голдфилдит-теннантитом и теллурсодержащим теннантит-тетраэдритом с меньшим количеством Te (до 6 мас. %). Они в отраженном свете ярче других блёклых руд, имеют розовато-серый оттенок, обладают слабым двуотражением и едва заметной анизотропией. Интенсивность розового оттенка, вероятно, обусловлена увеличением количества теллура в составе. О двуотражении и анизотропии голдфилдита ранее упоминал П. Рамдор [6]. Баланс валентности в блёклых рудах, содержащих более 10 мас. % Te, рассчитывался с учетом того, что количество одновалентной меди в них больше чем 11 атомов, так как компенсация избыточного заряда, возникающего при замещении $(\text{As}, \text{Sb})^{3+} \rightarrow \text{Te}^{4+}$, происходит путём деполяризации за счёт восстановления Cu^{3+} , заполняющего вакансии в каркасе, до одновалентного состояния [2]. Эта точка зрения подтвердилась исследованием особенностей состава теллурсодержащих блёклых руд из 11 вулканогенных и гидротермальных кварцево-сульфидных жильных месторождений золото-сульфидной формации [3]. На возможность существования Cu^{3+} в блёклой руде указывал Н. В. Белов [1].

Тетраэдрит, содержащий более 4 мас. % Fe (до 4.90) и значительные количества Ag (от 2.88 до 4.87 мас. %), Zn (от 2.61 до 3.37 мас. %), ассоциируется с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, бурнонитом, гематитом, медными сульфидами (ковеллином, спионкопитом, ярроуитом, анилитом, джиритом), теллуридами (гесситом, петцитом, алтаитом), арсенатами (леогангитом и байлдонитом) (см. таблицу, ан. 6 — средний из 8 анализов). На одних участках такой тетраэдрит заполняет промежутки между зерен сфалерита, кварца, халькопирита, галенита. На других он вместе с бурнонитом заполняет промежутки между довольно крупными

(до 100 мкм) зернами галенита, сфалерита, халькопирита, причем зерна халькопирита неоднородные, содержащие тонкие каймы, мелкие пластинки (их ширина 1-2 микрона), точечные выделения медных сульфидов полисоматической серии халькозина.

От описанных выше блёклых руд отличается тетраэдрит-теннантит, обладающий более ярким отражением, близким к отражению галенита, видимым двуотражением и ясной анизотропией (см. таблицу, ан. 7 — средний из 8 анализов). В них наблюдаются многочисленные красные внутренние рефлексии. Мелкие разноориентированные ксеноморфные зерна образуют крупные выделения, разбитые извилистыми трещинами, по которым образуются вторичные минералы, предположительно арсенаты (байлдонитом $\text{PbCu}_3(\text{OH})_2[\text{AsO}_4]_2$ и леогангит $\text{Cu}^{2+}_{10}(\text{OH})_6[\text{AsO}_4]_4[\text{SO}_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Химический состав анизотропной блёклой руды соответствует составу высокоцинковистого тетраэдрит-теннантита — зандбергерита. Анизотропный зандбергерит отличается от изотропного зандбергерита (см. таблицу, ан. 1) отсутствием примесей Ag, Cd, Pb. В анизотропном зандбергерите отсутствует теллур, наличие которого в теллурсодержащих блёклых рудах делает их слабо анизотропными. Дебаграмма анизотропного тетраэдрит-теннантита — зандбергерита хорошо согласуется с дебаграммой теннантита. Параметр элементарной ячейки, равен 10.1886 Å.

Таким образом, в рудах месторождения Лебединое установлено, согласно номенклатуре блёклых руд, предложенной Н. Н. Мозговой и А. И. Цепиным [2], по крайней мере, два минеральных вида (теннантит и тетраэдрит), в которых выделено четыре междувидовых разновидности (теннантит-тетраэдрит, голдфилдит-теннантит-тетраэдрит, голдфилдит-теннантит и теллурсодержащий теннантит-тетраэдрит) блёклых руд. Такое разнообразие обусловлено изменением условий минералообразования — изменением состава рудообразующих гидротермальных растворов, понижением температуры образования, изменением окислительно-восстановительного потенциала и кислотности-щелочности среды, что подтверждается разнообразием ассоциаций, в которых блёклые руды встречаются.

Литература

1. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии // Минералогический сборник Львовского геологического общества. 1952. № 6. III. С. 21–34.
2. Мозгова Н. Н., Цепин А. И. Блёклые руды. М.: Наука, 1983. 280 с
3. Ненашева С. Н. Особенности состава теллурсодержащих блёклых руд // Новые данные о минералах. М.: ООО «Альтум», 2009. Вып. 44. С. 34–44.
4. Ненашева С. Н., Карпенко В. Ю., Паутов Л. А. Сульфидная минерализация месторождения Лебединое (Центральный Алдан) // Новые данные о минералах. М.: Альтум, 2010. Вып. 45. С. 60–66.
5. Петровская Н. В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
6. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. 1132 с.
7. Фасталович А. И., Петровская Н. В. Характер оруднения Лебединого золоторудного месторождения (Алдан) // Советская геология. 1940. № 2–3. С. 54–65.

ПИРИТ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ МАНИТАНЫРДСКОЙ СЕРИИ (E_3-O_1 мп) НА РУЧ. ГОЛУБОМ (КРЯЖ МАНИТАНЫРД, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Н. Ю. Никулова, И. В. Швецова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

nikulova@geo.komisc.ru

В ходе изучения состава аксессуарных минералов в песчано-алевролитовой толще манитанырдской серии (E_3-O_1 мп) на руч. Голубом (рис. 1) установлено, что пирит представлен тремя морфологическими разновидностями:

1. Кристаллы кубического и пентагондодекаэдрического габитуса или комбинация этих форм (рис. 2, а);
2. Зерна скрытокристаллического строения (рис. 2, б);
3. псевдоморфозы мелкокристаллического пирита по скаленоэдрическим (рис. 2, в) и призматическим кристаллам кальцита, часто со следами роста на поверхности (рис. 2, г, д).

Микронзондовый анализ (сканирующий электронный микроскоп JSM-6400 с энергетическим спектрометром Link, оператор В. Н. Филиппов) 11 зерен пирита показал их следующий состав (мас. %): Fe 46.62–56.94, S 41.76–51.94, соотношение атомных количеств стандартное – Fe : S = 1 : 2. Призматические кристаллы кальцита замещены агрегатом микроиндивидов пирита кубического габитуса, при этом кальцит частично сохранился (рис. 2, г–е).

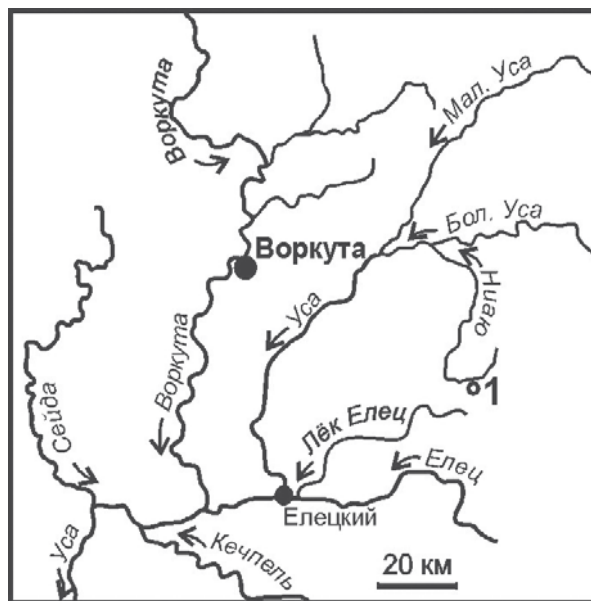


Рис. 1. Схема расположения разреза (1)

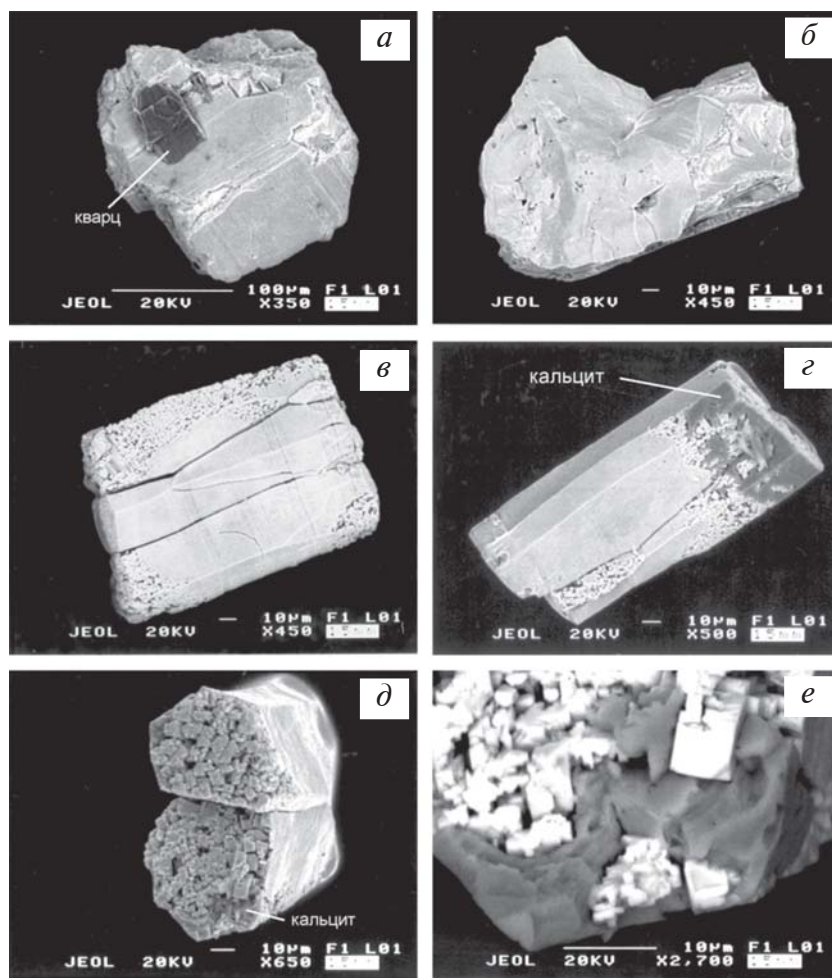


Рис. 2. Морфологические особенности пиритов: а — кристалл с комбинацией куба и пентагондодекаэдра со штриховкой на гранях и мелкими кристаллами на поверхности, обр. М-41-4; б — зерно скрытокристаллического строения, обр. М-41-2; в — псевдоморфоза пирита по жильному кальциту, обр. М-24-17-4; г — псевдоморфоза пирита по призматическому сдвойникованному кристаллу кальцита, обр. М-24-17-3; д — псевдоморфоза пирита по призматическим кристаллам кальцита, торцевая часть зерна, обр. М-24-17-6; е — кубические микрокристаллы пирита и кальцит (темное), фрагмент зерна, обр. М-24-17-6

Пириты имеют, очевидно, гидротермальное происхождение. Наиболее сложным представляется процесс образования пиритов третьего морфотипа. Кристаллы высокотемпературного жильного кальцита, при последующем внедрении гидротермальных растворов сохранили первоначальную форму, но при этом заместились пиритом. Поверхность сохранившихся реликтов кальцита несет следы растворения. Пирит третьего морфотипа встречены лишь в нескольких пробах в интервале разреза 35–40 м, где породы, вероятно, изначально содержали повышенное количество карбоната. Сульфидно-кварц-хлорит-кальцитовые жилы в подстилающих отложениях бедмельской (R_3-V_2bd) серии и еганэпейской (V_2-E_1en) свиты описаны Н. В. Сокериной с соавто-

рами [1]. По взаимоотношению минералов они установили последовательность минералообразования: кварц → хлорит → кальцит → сульфиды. Вероятно, аналогичные жилы, мощность которых не превышала нескольких миллиметров, приуроченные к отложениям манитаньрдской серии, явились источником описанных выше необычных пиритов.

Литература

1. Сокерина Н. В., Симакова Ю. С., Якимова Т. В. Условия формирования кальцита в жильных образованиях Манитаньрдского рудного района // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 244–246.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТАХ НА ГЛУБОКОВОДНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

Д. О. Ожогин, Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин, О. А. Якушина

ВИМС, Москва

vims-ozhogina@mail.ru

Научный интерес к твердым полезным ископаемым дна океана возник в конце XIX века после океанографической экспедиции Британского Королевского общества. Во время этой экспедиции были открыты оксидные железомарганцевые руды (конкреции и корки) и фосфориты. Спустя сто лет в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия были обнаружены глубоководные полиметаллические сульфиды (ГПС). Открытие сульфидного тела на Галапагосском хребте сразу же подтвердило практическую значимость этого вида сырья. Целенаправленные работы на ГПС начаты в России в 1985 году в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия и в этом же году обнаружен крупный объект ТАГ в пределах Северо-Атлантического хребта, являющийся сегодня основным регионом геологоразведочных работ на полиметаллические сульфиды. Открытие крупного скопления глубоководных сульфидов, содержащих 5 % меди, 22 % цинка и 135 г/т золота, в экономической зоне государства Папуа-Новая Гвинея (Западно-Тихоокеанская транзиталь) позволило занять этому виду сырья лидирующее положение среди океанических руд [1].

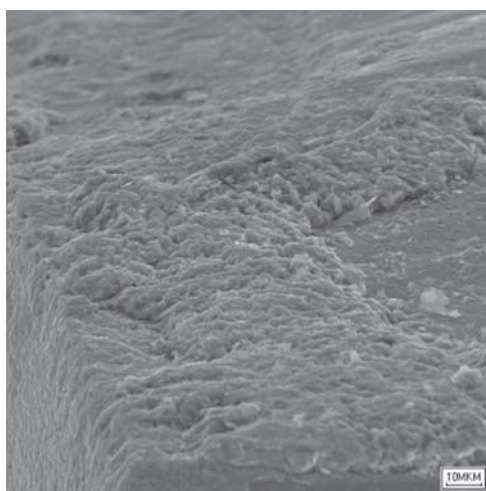
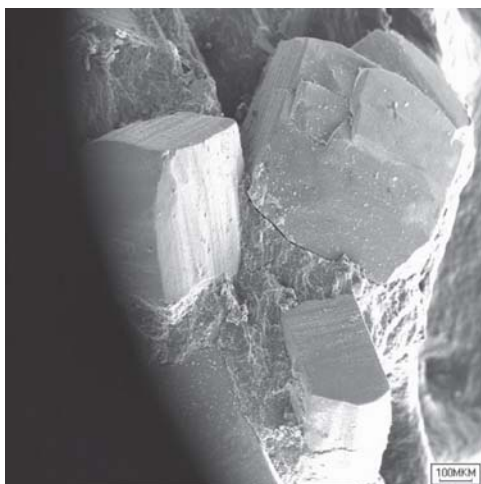
Гидротермальные рудопроявления относятся к особому классу образований, связанных с отложением минерального вещества из горячего водного раствора. В настоящее время, по мнению Ю. А. Богданова с соавторами [2], наиболее полно изучены поверхностные и близповерхностные отложения, образующиеся при взаимодействии высокотемпературного гидротермального раствора с океанской водой. Среди них выделяются массивные, частично брекчированные приустьевые отложения, представленные

сульфидными, кремнисто-сульфидными, чисто кремнистыми, сульфатно-сульфидными, нонтроновыми, железистыми, железисто-марганцевыми и марганцевыми образованиями, присутствующие в гидротермальных залежах в переменных количествах. Около гидротермальных построек, представляющих собой массивные постройки, локализуются проксимальные металлоносные осадки, состоящие из продуктов разрушения гидротермальных построек, перетолженных «каменными» потоками, материалом псаммо-алевритовой размерности, в том числе сульфидными, образующимися в придонной воде над устьями высокотемпературных гидротермальных источников. Латерально-проксимальные металлоносные осадки сменяются дистальными металлоносными осадками, в которых гидротермальные минералы представлены первичными оксидами и гидроксидами железа и марганца. При истечении в океан высокотемпературных вод образуется всплывающий гидротермальный плюм, в котором сосредоточены значительные массы гидротермальных компонентов, являющихся источником для формирования металлоносных осадков.

В настоящее время в организациях различных ведомств проводятся минералого-аналитические исследования океанических сульфидных руд, отличающиеся степенью детальности и преследующие различные цели. Сегодня не существует единых требований к минералогическому изучению этого вида, поэтому получить полную и достоверную информацию достаточно сложно. Однако в связи с тем, что в ближайшее время планируется начать разведочные работы на ГПС необходимо четко определиться с объемом и последо-

вательностью минералогических работ, комплексом применяемых физических методов, позволяющим получить всестороннюю и объективную информацию, на основании которой в дальнейшем можно прогнозировать технологии переработки руд с комплексным извлечением всех полезных компонентов.

Полиметаллические сульфидные руды (см. рисунок) обычно являются сложным объектом для минералогического изучения. Как правило, в этих рудах совмещается несколько одновременных минеральных ассоциаций, что определяет их весьма сложные морфоструктурный облик и минеральный состав. Специфической особенностью руд является присутствие в них fossilized органических остатков, рудных псевдоморфоз по червям-полихетам и вестиментиферам трубчатого облика [4]. Обычным является присутствие в рудах метастабильных минералов, «минералов-эфимеров», особенно в системе Cu-Fe-S, неустойчивых при смене температур и давления. Отмечается широкое развитие изоморфных замещений в структурах многих минералов (Zn-Fe, Ni-Fe, Co-Ni-Fe), а также нарушение их стехиометрии и степени упорядочения кристаллической структуры. Поэтому наблюдаются широкие вариации диагностических характеристик минералов [3].



Глубинные полиметаллические сульфидные руды: А — общий вид (S — 58.1 %, Fe — 41.9 %); Б — пирит-сфалеритовый агрегат колломорфного микростроения (S — 33.5 %, Fe — 4.8 %, Zn — 61.5 %). РЭМ

Как показывает опыт, исследование глубинных полиметаллических сульфидов следует проводить по единой методике. Лабораторное изучение должно начинаться с описания штучного материала. Обязательно необходимо использовать методы световой оптики, в первую очередь, минераграфический, т. е. в большинстве своем позволяет определять текстурно-структурный рисунок руд, который нередко является весьма сложным. В целом морфоструктурные особенности ГПС обычно аналогичны таковым для континентальных полиметаллических сульфидных руд. Поэтому описание строения руд, как правило, не вызывает особых трудностей, за исключением тех случаев, когда мы имеем дело с тонкодисперсными рудными агрегатами. В этом случае необходимо привлечение методов электронной микроскопии. При изучении морфоструктурных особенностей руд определяются гранулярные характеристики минералов, их взаимоотношения, типы сростаний, последовательность образования и особенности внутреннего строения. При таких исследованиях необходимо знать минеральный состав структурно связанных минералов, т. е. агрегатов. Поэтому морфоструктурный анализ руд в полированных шлифах должен всегда сопровождаться диагностикой минералов.

Доминирующими фазами сульфидных океанических руд являются сульфиды Fe, Cu, Zn, в меньшей степени сульфосоли Pb, Ag. Поэтому при диагностике образуемых этими элементами минералов, если они представлены достаточно крупными для наблюдения под микроскопом зернами (более 5 мкм), применяются традиционные методы рудной микроскопии. В полированных шлифах под микроскопом определяются следующие оптические характеристики рудных минералов: относительные значения отражения, двуотражение, цвет, анизотропия и внутренние рефлексии. Часто уже этих данных бывает достаточно для определения главных рудообразующих минералов сульфидных руд: пирита, марказита, пирротина, халькопирита, сфалерита, кубанита, ковеллина, борнита и ряда других. Дополнительные диагностические сведения дает форма выделения минералов, особенности их внутренней структуры (дефекты выкрашивания по спайности, структуры распада твердых растворов и т. д.), относительный рельеф, выделяющий зерна с меньшей и большей твердостью на полированной поверхности шлифа.

В случае высокой дисперсности и неоднородности рудных минералов минераграфический метод не позволяет получить достаточно полную и объективную информацию о руде. В этом случае его можно использовать для определения лишь типов руд, выделяемых по преобладанию главных рудных минералов: пирита, пирротина, марказита, сфалерита, халькопирита и выявления характера взаимоотношения рудной и нерудной минерализации.

При изучении ГПС всегда используется рентгенографический анализ, позволяющий количественно оценить содержание минералов в руде. Так как эти руды практически всегда сформированы кристаллическими фазами (величина кристаллитов более 0.02 мкм) особых затруднений в идентификации ми-

нералов не существует. Также рентгенографический метод позволяет оценить тонкие структурные особенности минерала (степень структурного упорядочения, изоморфные замещения), степень кристаллического несовершенства и степень дисперсности, диагностировать разновидности минералов с переменным химическим составом, политипные и полиморфные модификации).

В настоящее время при изучении океанических сульфидов широко используется микрорентгеноспектральный анализ, который нередко считают практически основным методом минералогического изучения. Однако следует отметить, что микрорентгеноспектральный анализ позволяет получать данные об элементном составе минералов, а не о конкретных минеральных фазах, поэтому более перспективным, по нашему мнению, является аналитическая электронная микроскопия. Современная электронная микроскопия позволяет идентифицировать минералы, в том числе нанометрической размерности, но и определять реальное строение минералов (дефекты упаковки, степень окисленности минерала, плотность и количество дислокаций, валентное состояние элементов, поведение и взаимодействие различных дефектов кристаллической структуры минерала и механизм фазовых превращений, степень расслоения, особенности ориентационного взаимоотношения фаз, распад твердого раствора, характер псевдоморфных и вид смешаннослойных образований, политипные модификации минералов, элементный состав индивидов и закономерности распределения элемен-

тов в минерале). Также методами электронной микроскопии, в первую очередь, растровой, можно выявить особенности микроструктуры, микростроения и характера взаимоотношений породообразующих и рудных фаз в тонкодисперсных рудах.

Сегодня можно говорить и о других методах, которые в сочетании друг с другом дают максимально возможное представление о ГПС. К числу таких методов относится рентгеновская томография, впервые примененная нами для изучения полиметаллических руд океана. Рентгенотомографические исследования позволили четко проследить характер взаимоотношения рудообразующих минералов, их размер, а в отдельных случаях идентифицировать минералы.

Литература

1. Андреев С. И., Аникеева Л. И., Петухов С. И. Состояние изученности и проблемы освоения минерально-сырьевого потенциала мирового океана // Горный журнал, 2009. № 3. С.48–56.

2. Гидротермальный рудогенез океанского дна / Ю. А. Богданов, А. П. Лисицын, А. М. Сагалевиц, Е. Г. Гурвич. М.: Наука, 2006. 527 с.

3. Мозгова Н. Н. Минералого-текстурные особенности океанских колчеданов – перспективных руд будущего // Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России: Материалы Годичной сессии РМО. М., 2007. С.69–74.

4. Полезные ископаемые Мирового океана (основные типы твердых полезных ископаемых) / В. В. Авдонин и др. М.: Изд-во МГУ, 2000. 160 с.

ДАЙДЖЕСТ НОВЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ УРАЛЬСКИХ И БРАЗИЛЬСКИХ АЛМАЗОВ*

В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

petrovsky@geo.komisc.ru

В последнее время, благодаря достижению в исследованиях алмазов не только микрометрового, но и мезонанометрового разрешения, были получены принципиально новые и перспективные данные [1]. К числу наиболее эвристических результатов относятся: 1) обнаружение в алмазах прото- или сингенетичных ему включений твердых растворов компонентов, кристаллохимически некогерентных в нормальных условиях минералообразования; 2) определение температурного режима декрепитации и состава флюидных включений в алмазах и некоторых его минералах-спутниках; 3) выявление и анализ локальной изотопной неоднородности по углероду в микрополикристаллических алмазах, подтверждающей факт изотопно-геохимической неоднородности мантийной среды алмазообразования.

Включения **некогерентных твердых растворов** выявлены к настоящему времени, как в монокристаллических, так и микрополикристаллических алмазах. На данный момент они известны как минимум тремя системами: 1) Ti-Fe-Si-Zr-Al-оксидной, большей частью на основе TiO₂; 2) на основе циркона; 3) на основе корунда. Как показал анализ, состав всех этих образований не может быть аппроксимирован ни одной из природных схем изоморфизма, реализующихся в условиях внутрикорового минералообразования.

Включения *Ti-Fe-Si-Zr-Al-оксидной* системы обнаружены в додекаэдрах одного из уральских месторождений алмазоносных флюидизатов [2]. Эти включения наблюдаются в виде цепочки мелких гомотипных частиц размером от 1×5 до 6×20 мкм, состав которых может быть представлен как смесь ру-

*Материалы доклада, озвученного на семинаре «Типоморфизм алмазов уральского, бразильского, эбеляхского типов». АК «АЛРОСА», Якутское научно-исследовательское геологоразведочное предприятие ЦНИГРИ, г. Мирный, Республика Саха (Якутия), 6–7 сентября 2007 г.

тила (TiO_2), иоцита (FeO), хромшпинелида ($\text{FeO}+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$), циркона ($\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$), корунда (Al_2O_3) и вероятно мейонита ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Под СЭМ рассматриваемые фазы обнаруживают значительную неоднородность по составу, особенно резко проявляющуюся в тенденции к обособлению TiO_2 , FeO и ZrO_2 . В некоторых включениях последний компонент в сочетании с SiO_2 концентрируется с образованием изометричных нуклеаров размером 0.5–1 мкм. Состав последних рассчитывается на стехиометрию циркона. Все это расценивается нами как признак экссолюции, не достигшей стадии фазовой гетерогенизации по причине резкой закалки исходных твердых растворов.

Включения твердых растворов *на основе циркона* были нами обнаружены в бразильских карбонадо [3, 4]. Они представлены, во-первых, каплевидными формами размером до 50×80 мкм, во-вторых, неправильными выделениями размером от 1×2 до 5×8 мкм, локализованными в интерстициях алмазной фазы, а в-третьих, своеобразными субсферическими агрегатами, состоящими из ограненных кристаллитов размером не более 100–200 мкм. Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, исследуемые фазы могут быть интерпретированы как твердые растворы в цирконе бадделита (ZrO_2), рутила (TiO_2), корунда (Al_2O_3), иоцита (FeO) и ряда других вероятно более сложных по составу твердофазных компонентов. При этом по многим чертам химизма рассматриваемые фазы хорошо согласуются с выше упомянутыми включениями поликомпонентных оксидных твердых растворов в уральских монокристалльных алмазах (рис. 1). Следует добавить, что в исследованных нами карбонадо, кроме охарактеризованных поликомпонентных твердых растворов, выявлены включения твердофазной смеси ксенотим-цирконового состава, аналоги которых ранее были найдены и в монокристалльных алмазах из якутских кимберлитовых трубок [5].

Твердые растворы *на основе корунда* были обнаружены И. И. Чайковским в алмазонасных пирокластитах на Среднем Урале в виде неправильных по форме зерен дымчатого, голубого и розового корунда.

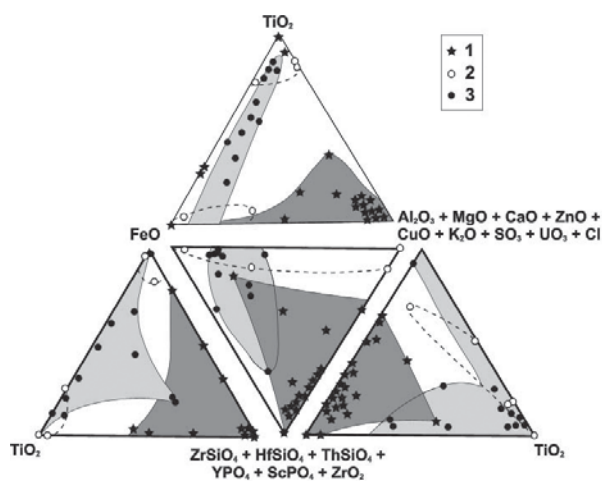


Рис. 1. Химизм включений твердых растворов на основе циркона в карбонадо (1) и включений Ti-Fe-Si-Zr-Al оксидных фаз в монокристалльных алмазах Среднего Урала (2, 3)

Проведенные нами рентгеноструктурные и ИК-спектроскопические исследования подтвердили этот диагноз. Однако под СЭМ обнаружилось, что зерна корунда представляют собой очень характерные решетчатые, мirmekитоподобные и эмульсевидные структуры распада, в которых матрикс сложен титансодержащим корундом, а выделения представляют собой по большей части фазово-гетерогенные субиндивиды (рис. 2), состоящие из сильно нестехиометричных соединений состава $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}$. В настоящее время уже можно утверждать, что корундовые экссолюты такого рода не являются исключительной редкостью в алмазных месторождениях. На это указывают в частности сделанные находки в алмазонасных интрузивных пирокластитах Северного Урала [6] синтаксиальных сростков корунда, титанистого корунда и необычной Zr-Ti-оксидной фазы (твердофазная смесь рутила TiO_2 , циркелита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, бадделита ZrO_2 , и тортвейтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), принципиально сходных с выше описанными зернами фазово-гетерогенного корунда.

Выявленные в алмазных месторождениях необычные системы твердых растворов находятся, очевидно, в одном ряду с меджоритом [7] и пироксен-гранатовыми твердыми растворами, которым уверенно приписывают астеносферную (более 200 км) глубину образования [8]. В этой связи действительно можно предполагать, что обнаруженные нами в явном парагенезисе с алмазами твердофазные смеси кристаллохимически некогерентных в условиях земной коры компонентов представляют собой особое состояние природного кристаллического вещества, типоморфное для экстремально высокобарической обстановки мантийного минералообразования. Именно поэтому мы и предлагаем такого рода включения в алмазах определять как *ювенильные* [2].

Первичные флюидные включения в алмазах являются естественным и непосредственным индикатором летучих компонентов верхней мантии. Среди полученных к настоящему времени данных наибольший интерес представляют результаты исследований бразильских, индийских, африканских и российских монокристалльных алмазов. В качестве объектов наших исследований послужили карбонадо и монокристалльные алмазы из бразильских аллювиальных россыпей. Кроме того, наряду с алмазами были изучены несколько образцов минералов-спутников алмаза в россыпях – рутила, гематита и ильменита. Исследования флюидных включений осуществлялись методом пиролитической газовой хроматографии в режимах одноактного, двух- и многоступенчатого нагревания [9].

В составе выделившейся из исследуемых алмазов газовой фазы были обнаружены 12 компонентов: $[\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{CO}] \gg [\text{N}_2 > \text{H}_2] > [\text{CH}_4 \gg (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6) > (\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8) > (\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{nC}_4\text{H}_{10})]$. При этом на долю $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{CO}$ приходится 96–99%. Внутри этой группы почти всегда преобладает вода, а пропорция между CO_2 и CO («критерий Бартошинского») колеблется от $\text{CO}_2 > \text{CO}$ (65% образ-

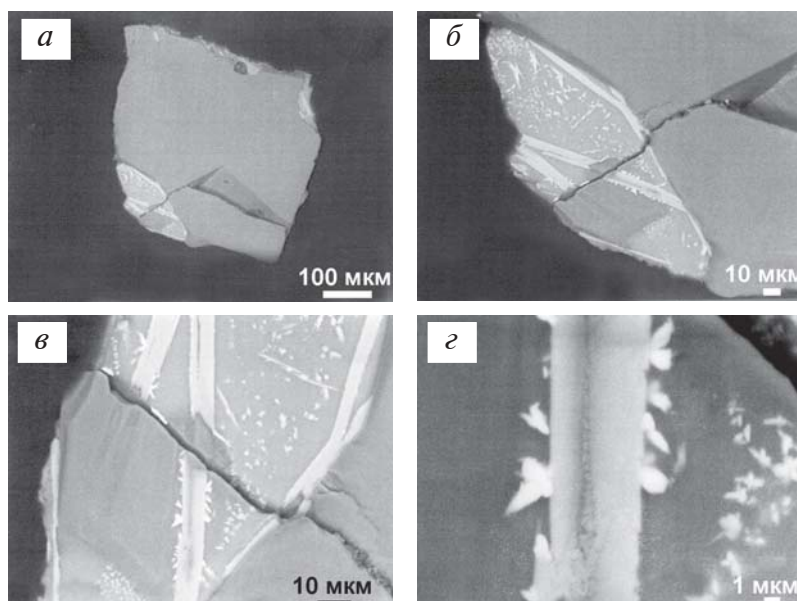


Рис. 2. Типичная частица с многофазными структурами распада твердых растворов на основе корунда из алмазоносных пирокластитов Среднего Урала. РЭМ-изображения в режиме упругоотраженных электронов

цов, включая и монокристалльные алмазы) до $\text{CO} > \text{CO}_2$ (остальные образцы). Из полученного результата следует, что даже в пределах относительно однородной коллекции могут оказаться алмазы, контрастно различающиеся по соотношению углекислого и угарного газов.

Исследование флюидных включений в минералах-спутниках карбонадо показало, что рутил по этому показателю обнаруживает гораздо большее сходство с алмазом, чем с гематитом и ильменитом. В газовой фазе, выделяющейся при нагревании из двух последних минералов, практически незаметна роль CO , N_2 и углеводородов. В соответствии с этим изменяется и так называемый коэффициент восстановления, среднее значение которого для газовых включений в карбонадо составляет 0.23, а для включений в гематите и ильмените 0.03.

Анализ данных многоступенчатого нагревания приводит к выводу о том, что состав выделяющейся из алмазов и их минералов-спутников флюидной фазы по мере роста температуры непрерывно и упорядоченно изменяется. В газах, выделяющихся из алмазов в диапазоне 20–500 °С, быстро сокращаются содержания N_2 и углеводородов, но увеличивается относительное H_2O . При достижении 700 °С происходит скачкообразное возрастание относительного содержания сначала CO_2 , а затем и CO . В целом, температурный тренд состава газов, выделяющихся из карбонадо и несколько в меньшей степени из монокристалльных алмазов, может быть определен как переход от преимущественно водных или углекислотно-водных флюидных включений к угарно-углекислотно-водным, а затем к углекислотно-угарно-водным или даже водно-угарногазовым. Картина изменения состава газовых включений в рутиле близка к полученной для карбонадо с тем лишь отличием, что в высокотемпературной фракции флюида, выделяющейся из рутила, содержится гораздо меньше угарногазовой компоненты.

Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным, флюидная фаза, законсервированная в алмазах, аномально обогащена угарным газом. В целом по этому критерию большинство алмазов весьма контрастно обособляются не только от продуктов корового минерало-, породо- и рудообразования, но и от продуктов так называемых корово-мантийных взаимодействий. Важно подчеркнуть, что по рассматриваемому критерию существенно разошлись и минералы-спутники исследуемого карбонадо в бразильских россыпях. Рутил по составу газовой фазы оказался близким к продуктам корово-мантийных взаимодействий, а гематит и ильменит, напротив, явно отождествились с продуктами сугубо корового породо- и минералообразования.

Дифференциальный анализ показал, что степень относительного обогащения флюидных включений угарным газом скачкообразно возрастает с температурой. При этом, обособление полей состава низкотемпературных и высокотемпературных газовых фракций в сочетании с общим температурным трендом состава флюидных включений в исследуемых алмазах приводит к выводу о существенной их неоднородности, как по химизму, так и по температурной устойчивости вакуолей, что может быть связано с различиями в размерах и условиях локализации включений. Можно предположить, что включения, декрепитирующие в карбонадо при температуре до 500 °С, являются интерстициальными, относительно крупными и преимущественно водными по составу, а включения, вскрывающиеся при более высокой температуре – внутрикристаллитными, мелкими и водно-углекислотно-угарногазовыми.

Убедительным доказательством **изотопно-геохимической неоднородности** алмазопроизводящей мантии является прямая и обратная локальная изотопная неоднородность алмазов по углероду [10]. Полученные нами результаты исследования бразильских алмазов в целом близко совпали с генеральными дан-

ными об изотопном составе их углерода. При этом диапазоны варьирования $\delta^{13}\text{C}$ в изученных карбонатах ($-2.6\text{...}-32\text{ ‰}$) и монокристаллических алмазах ($-6.2\text{...}-26.5\text{ ‰}$) отождествились не менее чем на 70 %, что дает основание предполагать их близость не только по месту нахождения, но и по происхождению источника их углерода. С целью выявления локальной изотопно-углеродной неоднородности карбоната нами были проанализированы их типичные образцы, предварительно разделенные на 4–9 пластинчатых фрагментов толщиной около 1 мм. Полученные результаты показали следующее.

Образец 1-го типа, разрезанный на четыре фрагмента, обнаружил варьирование $\delta^{13}\text{C}$ в интервале $-27.6\text{...}-28.8\text{ ‰}$, что определяет разброс значений в 4 %. Величина среднего квадратичного отклонения почти на порядок превышает погрешность измерений, что свидетельствует о реальном существовании в исследуемом образце изотопно-углеродной неоднородности направленного линейного характера.

Образец 2-го типа, расчлененный на шесть фрагментов, характеризуется интервалом колебаний $\delta^{13}\text{C}$ от -27.0 до -27.7 ‰ . Разброс в нем значений изотопного коэффициента достигает 2.5 %, а величина среднего квадратичного отклонения в три раза превышает погрешность измерений. Следовательно, рассматриваемый образец тоже неоднороден по изотопному составу углерода, но эта неоднородность проявляется здесь в виде мозаичного чередования участков с относительно тяжелым или легким углеродом.

В образце *3-го типа*, разрезанном на девять фрагментов, установлено варьирование значений $\delta^{13}\text{C}$ в пределах $-27.9\text{...}-28.1\text{ ‰}$, что соответствует разбросу в 1 %. Величина среднего квадратичного отклонения здесь не превышает погрешности измерений, что приводит к выводу об изотопно-углеродной гомогенности рассматриваемого образца.

Приведенные выше экспериментальные данные лежат строго в пределах варьирования валовых значений изотопного состава алмазного углерода, полученных для исследуемых карбонатов. Это подтверждает известный вывод об отсутствии термодинамического эффекта изотопного фракционирования углерода в высокотемпературных условиях. Кроме того, из полученных данных следует, что многие карбонаты, так же как и монокристаллические алмазы, характеризуются вполне регистрируемой современными методами изотопно-углеродной неоднородностью.

Нам представляется, что возникновение, как в монокристаллических, так и микрополикристаллических алмазах локальной изотопно-углеродной зональности наиболее достоверно согласуется с идеей их образования в условиях изотопно-неоднородной и флюидизированной мантии [11, 12]. С таких позиций возникновение в алмазах обратной изотопной зонально-

сти по углероду можно объяснить сменой в процессе кристаллизации алмаза газового источника углерода, например: (1) $4\text{CO} + \text{O}_2 = 2^{12}\text{C}_{\text{алм}} + 2^{13}\text{CO}_2$ (ядро монокристалла, фантом оболочечного алмаза, алмаз-узел); (2) $3\text{CO}_2 = ^{13}\text{C}_{\text{алм}} + 2^{12}\text{CO} + 2\text{O}_2$ (кайма монокристалла, оболочка алмаза, алмаз-хозяин).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОНЗ РАН (09-С-5-1022).

Литература

1. Сухарев А. Е., Петровский В. А. Минералогия карбоната и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.
2. Силаев В. И., Чайковский И. И., Ракин В. И., Филиппов В. Н. Новый тип сингенетических включений в алмазе // Доклады РАН, 2004. Т. 394. № 1. С. 96–100.
3. Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. С., Филиппов В. Н. Включения твердых растворов на основе циркона в алмазах // Доклады РАН, 2006. Т. 411. № 2. С. 240–245.
4. Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П. и др. Минералогические и генетические особенности карбоната 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.
5. Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В., Бершов Л. В. Редкоземельные минералы в карбонате из Якутских алмазных месторождений // Геохимия, 1996. № 6. С. 501–506.
6. Чайковский И. И. Петрология и минералогия интрузивных алмазоносных пирокластитов Вишерского Урала. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2001. 374 с.
7. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
8. Moore R., Gurney J. J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds // Nature, 1985. V. 318. № 6046. P. 553–555.
9. Петровский В. А., Силаев В. И., Сухарев А. Е. и др. Флюидные фазы в карбонате и их генетическая информативность // Геохимия, 2008. № 7. С. 748–765.
10. Галимов Э. М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // Геохимия, 1984. № 8. С. 1091–1117.
11. Menzies M. A., Murthy V. R. Nd and Sr isotope geochemistry of hydrous mantle nodules and their host alkali basalts: implications for local heterogeneities in metasomatically veined mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 1980. V. 46. P. 77–85.
12. Фролов А. А., Лапин А. В., Толстов А. В. и др. Карбонатиты и кимберлиты (взаимоотношения, минералогия, прогноз). М.: НИИ-Природа, 2005. 540 с.

МИНЕРАЛЫ КРЕМНЕЗЁМА В ПОРОДАХ ДОМАНИКОВОЙ И ВЕТЛАСЯНСКОЙ СВИТ ЮЖНОГО ТИМАНА

А. М. Плякин

Ухтинский государственный технический университет, Ухта

aplyakin09@yandex.ru

Из ранних работ по геологии девонских отложений Южного Тимана наибольшее внимание проблемам окремнения было уделено С. В. Тихомировым [1] и С. В. Максимовой [2]. Как известно, эти исследователи главным источником кремнезёма в породах доманиковой свиты считали подводный вулканизм. Н. М. Страхов, вслед за ним и С. В. Максимова кремнистые образования в карбонатных породах Южного Урала называли линзами и относили их формирование к поздней стадии диагенеза. Мы «линзы» Н. М. Страховым называем диагенетическими конкреционными образованиями.

Автором в породах доманиковой свиты из бассейна руч. Доманик также наблюдались конкреции известняков и силицитов. Как и на Южном Урале, чаще образование их проходило в две стадии диагенеза: на ранней стадии сформировались конкреции известняков, на более поздней — силицитов. Однако отмечаются и обратные соотношения в формировании конкреций. Так, в нижнем уступе карьера по руч. Доманик нами встречены концентрически зональные конкреции. Внутренняя часть крупной комплексной конкреции сложена силицитом, представляющим собой стяжение диаметром около 5 см с очень неровными, изъеденными контурами, подчинёнными общей слоистости пород. Внешняя часть представляет собой известняковое стяжение, отличающееся исключительно ровными внешними границами, изометрической, почти округлой формой и диаметром до 15–20 см. По внутреннему строению этой полиминеральной конкреции можно наметить иную последовательность её формирования. Первоначально из кремнисто-известковистого осадка произошло стяжение кремнистого вещества, неравномерное содержание которого в первичном осадке привело к образованию неровных очертаний конкреции. После формирования силицитового «центра» последовало стяжение известкового вещества вокруг уже сформированной силицитовой конкреции. Карбонатное вещество осадка было распределено, видимо, равномерно, результатом чего стала почти идеально округлая форма конкреции, контурам которой подчинена слоистость выше- и нижележащих пород.

Кроме описанных конкреций, минералы кремнезёма образовывались в доманиковых породах также в результате замещения халцедоном кальцита раковин. С. В. Максимова [2] приводит описание изученных ею в породах доманиковой свиты микроглобул (микроконкреций), сложенных радиально-лучистым халцедоном. Она выделяет два типа таких микроглобул: мелкие (диаметром 0.016–0.04 мм) и крупные (диаметром 0.065–0.11 мм), которые располагаются внутри раковин или между обломками и остатками фауны.

Нами в среднем течении р. Чуть в известняках обнаружены довольно крупные раковины (аммоноидей), кальцит которых полностью замещён халцедоном, а внутренняя их полость выполнена крупнокристаллическим бесцветным кварцем (рис. 1).

В кремнеизвестняках свиты здесь же и в устье р. Чуть встречаются редкие мелкие секретиции, выполненные тонкополосчатым агатом (рис. 2).

Обращает на себя внимание некоторая особенность строения таких секретиций, заключающаяся в наличии во внешней их части породы, пропитанной кремнезёмом в виде халцедона. Возможно, внедрение кремнезёма происходило в не полностью уплотнённый осадок на заключительной стадии диагенеза, и тогда эти образования можно рассматривать в качестве диагенетических конкреций.

О прожилках халцедона в карбонатных породах доманиковой свиты в Ухтинском районе сообщали в своей работе также Н. С. Сиваш и Н. В. Берг [3], однако за исключением указания мощности таких прожилков (от 1–5 мм до 3–5 см) других сведений авторы, к сожалению, не приводят.

Обнаружены описанные конкреции и секретиции вблизи зон тектонических нарушений, поэтому имеется основание связывать секретиционные проявления с возможным магматизмом.

Подобные секретиционные образования обнаружены нами и в породах ветлассянской свиты в небольшом карьере на горе Земляничной (г. Ухта). Карьером вскрыта вертикальная маломощная (не более 0.5 м) зона дробления, выполненная тектонической брекчией глинистых известняков с землистым буровато-красным гематитовым и рыхлым глинисто-карбонатным цементом (милонитом). В зоне дробления широко развиты мелкие (до 3–5 мм) кристаллики полупрозрачного кальцита (рис. 3).

В глинистых известняках встречено три типа секретиций. Первый тип сложен двумя минералами: халцедоном и кварцем (рис. 4, а, 4, б).

Секретиции имеют овальную форму и концентрически-зональное строение. Внешняя их зона выпол-



Рис. 1. Окремнённая раковина аммоноидеи

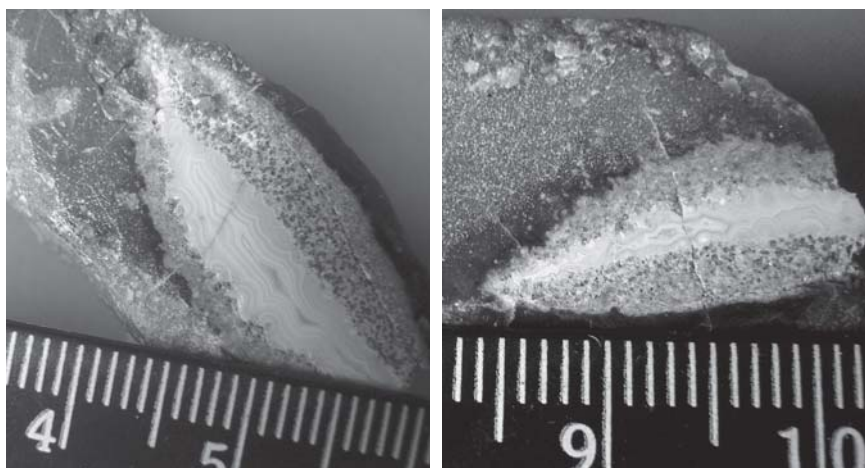


Рис. 2. Агатовая секреция в кремнеизвестняках доманиковской свиты



Рис. 3. Зона дробления в известняках

нена белым халцедоном или тонкополосчатым агатом. Внутренняя часть сложена прозрачным бесцветным кварцем. Миндалины полностью заполнены минеральным веществом (рис. 4, б, в) или имеют полую центральную часть (рис. 4, а, 5).

Второй тип образован тремя минералами: внешняя прерывистая оторочка сложена белым или кремоватым халцедоном, местами — агатом со слабо выраженной тонкой полосчатостью; далее к центру следует зона прозрачного кварца; в центральной части располагается кремовый кальцит (рис. 4, в).

Секрции третьего типа практически не имеют внешней халцедоновой оторочки, а сложены только белым мелкокристаллическим кварцем, образующим мелкие друзы (рис. 5).

В одной из секретий (рис. 5, правый снимок) на кварцевом основании встречен кристалл кальцита (КЦ).

Возможно, некоторые секретии представляют собой полное замещение раковин и их полостей кремнезёмом.

Таким образом, источниками кремнезёма в породах доманиковской свиты можно считать, во-первых, подводную вулканическую деятельность, поставляв-

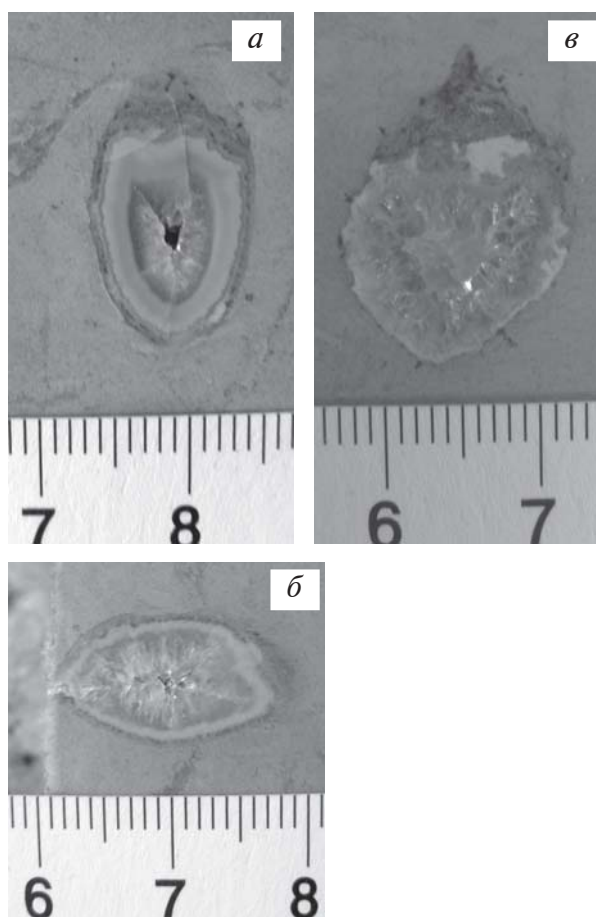


Рис. 4. Полиминеральные миндалины в известняках ветласянской свиты

шую его в формирующийся карбонатный осадок на стадии диагенеза. Вулканогенный кремнезём мог явиться также материалом для замещения кальцитовых раковин. Во-вторых, существенную роль мог играть гидротермально-пневматолитовый кремнезём, поступавший в уже сформированную горную породу и заполнявший пустоты и трещины в известняках и кремнеизвестняках доманиковской и ветласянской свит. Вместе с ним, вероятно, поступали такие химические элементы, как цинк, железо, свинец, медь и некоторые другие, послужившие исходным материалом для образования гематита, галенита, сфалерита, халькопирита. Совершенно очевидно, что биогенный кремнезём какой-либо заметной роли в образовании

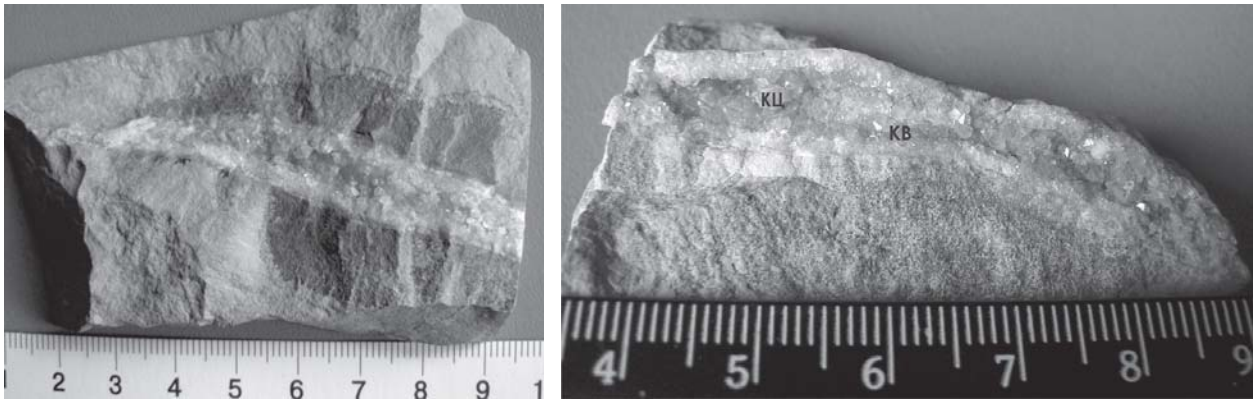


Рис. 5. Кварцевые секрции в известняках ветлянской свиты. Гора Земляничная

минералов кремния в породах доманиковой и ветлянской свит не играл.

Литература

1. Тихомиров С. В. О вероятном влиянии вулканизма на осадконакопление и организмы в девоне на Русской платформе. Бюлл. МОИП, отд. геол., 36. №2, 1961.

2. Максимова С. В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 84 с.

3. Сиваш Н. С., Бере Н. В. Миссисипский тип полиметаллического оруденения в карбонатах Ухтинской площади // Материалы научно-технической конференции. Ч. 1. Ухта: УГТУ, 2010. С. 135–139.

ЭВОЛЮЦИЯ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОГО РУДОГЕНЕЗА НА ПРОЯВЛЕНИИ «ОЗЕРНОЕ» (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

И. Л. Потапов, А. М. Пыстин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

ilpotapov@geo.komisc.ru

На Полярном Урале давно известны эндогенные проявления платиноидов в хромитоносных ультрабазитах офиолитовой ассоциации. Минералы платиновой группы представлены здесь относительно тугоплавкими разновидностями Ru–Os–Ir состава при подчиненном значении Pt, Pd и Rh. В 2002 г. при геологическом доизучении масштаба 1:200 000 в 80 км юго-западнее г. Лабитнанги в верховьях руч. Дзелятышор, левого притока р. Мал. Хараматалоу было открыто рудопроявление малосульфидных медных руд, названное Озерным [1], в которых впервые для региона были установлены минералы Au и Ag в ассоциации с минералами Pd, Bi и Te [2]. Позднее нами были также выявлены минералы Pt [3].

Рудопроявление находится в районе, где развиты интрузивные образования полярноуральской офиолитовой ассоциации, к которой относятся: райизско-войкарский комплекс ультрамафитовых реститов (Pz_{1rv}), кэршорский ультрамафит-мафитовый плутонический комплекс (D_{1ks}), лагортаюский габбро-диабазовый комплекс (D_{1lu}). С юго-востока к ним примыкают гранитоиды собского гранодиорит-тоналитового комплекса (D_{1-2s}). По существующей карте масштаба 1:200 000 в районе руч. Дзелятышор к породам кэршорского комплекса отнесены все габбро, метагабброиды, пироксениты и верлиты, проявлен-

ные в краевой части райизско-войкарского комплекса. Блок пород между райизско-войкарский и собским комплексами, представляет собой тектоническую пластину, где среди измененных габброидов (метагабброидов) лагортаюского комплекса залегают отдельные тела-будины ультрамафитов райизско-войкарского и, возможно, других комплексов.

Наиболее крупным телом-ксенолитом размером 1.1×4.7 км является Дзелятышорский верлит-клинопироксеновый массив, вмещающий рудопроявление Озерное. Массив сложен, в основном, породами клинопироксенит-верлитового ряда, среди которых преобладают оливиниты клинопироксениты (содержание оливина варьирует от 5 до 40%). Далее в количественном отношении следуют собственно клинопироксениты и верлиты. Наименее проявлены оливиниты, плагиоклазовые клинопироксениты и плагиоклазиты. Для массива характерна псевдостратификация пород, выраженная магматической дифференциацией. Складки, образованные плоскостями «расслоенности», как правило, слабо выражены. Преобладающее простирание складок северо-западное. Шарниры складок полого (под углом до 35°) погружаются на юго-юго-восток. Вдоль осевых поверхностей складок часто проявлены жилы, сложенные клинопироксеном, реже оливинитом. Жиль-

ным материалом также выполнены ядерные части складок. Таким образом, наблюдаемые складки, возможно, сформировались на постмагматической стадии, когда породы находились в твердо-пластическом состоянии. В результате обработки массовых замеров структурных элементов в породах массива установлено, что преобладающая ориентировка плоскостей «расслоенности» 320—350°. Аналогичные закономерности характерны и для элементов залегания пироксеновых и оливиновых жил, которые фиксируют положение осевых поверхностей складок, образованных плоскостями «расслоенности». В общем виде структурный план массива резко дискордантный (северо-западный) по отношению к общеуральскому (северо-восточному) простиранию окружающих пород. Полученные нами данные о структуре, вещественном составе и характере распределения платинометальной минерализации в разрезе Дзелятышорского верлит-клинопироксенитового массива свидетельствует о том, что он не является составной частью кэршорского плутонического комплекса. По петрогеохимическим характеристикам пород массив обнаруживает черты сходства как с породными ассоциациями верлит-клинопироксенитовых серий Платиноносного пояса, так и с расслоенными интрузивами. Совокупность всех данных позволяет отдать предпочтение гипотезе о принадлежности рассматриваемого массива к расслоенным интрузивам. На это указывают особенности структуры массива (северо-западный «неуральский» структурный план), особенности состава пород (в частности, низкое содержание Cr_2O_3) и порообразующих минералов, а также стратиформный характер платинометального оруденения.

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: самородное золото Au; самородное серебро Ag; золото-серебряные фазы, в которых соотношения Au и Ag изменяются от 1:1 до 1:6, в том числе отвечающие формулам электрума Au и Ag и кюстелита AuAg_3 ; золото-медные фазы с изменением составов от медистого золота до золотистой меди, в том числе отвечающие формулам купроаурида $(\text{Cu}, \text{Pd})_3\text{Au}_2$, аурикуприда AuCu_3 и тетракуприда AuCu ; самородную платину Pt; железистую платину Fe_2Pt_5 ; палладистую медь PdCu_3 ; золото-палладистую медь AuPd_2Cu_8 ; брэггит $(\text{Pt}, \text{Pd})\text{S}$; высокоцит PdS ; сперрилит PtAs_2 ; арсенопалладинит $\text{Pd}_3\text{As} - \text{Pd}_8\text{As}_3$; палладоарсенид Pd_2As ; маякит $(\text{Pd}, \text{Ni})\text{As}$; атенеит $(\text{Pd}, \text{Hg})_3\text{As}$; изомертиит Pd_5AsSb ; мончеит PtTe_2 ; меренскит PdTe_2 ; котульскит PdTe ; таркианит $(\text{Pd}, \text{Ag})_2\text{Te}$; гессит Ag_2Te ; майченерит $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})_2$; соболевскит PdBi ; фрудит PdBi_2 ; мертиит Pd_5Sb_2 ; стибипалладинит $\text{Pd}_3(\text{Sb}, \text{Te})$.

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 высоким содержанием Au, а также Au-Cu сменяются при низкотемпературном изменении пород фазами с высоким содержанием Ag.

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).

Имеющийся фактический материал дает основание для выделения, по крайней мере, трех этапов в эволюции благороднометалльного оруденения.

Первый этап — магматогенный, связан с формированием расслоенного плутона. При этом платиноиды накапливались в основном в ликвационных железо-никелевых сульфидах в магнезиальных породах (богатых оливином клинопироксенитах).

Второй этап — гидротермально-метасоматический. Активизация гидротермально-метасоматических процессов могла быть связана со становлением кэршорского и собского плутонических комплексов. Эти процессы ответственны за формирование и накопление золото-медной сульфидной минерализации. Они же способствовали трансформации платиноидов в сульфидную форму.

Третий этап — эпитептермальный. На этом этапе в связи с низкотемпературным изменением пород, выражающемся в основном в серпентинизации, происходило перераспределение и накопление золота и сульфидов меди в зонах субширотной и субмеридиональной (север—северо-западной) ориентировки. Эти же процессы ответственны за кристаллизацию платиноидов в форме арсенидов, антимонидов, висмутидов и их накоплению в «узлах» пересечений зон низкотемпературной рудной минерализации.

Отметим, что платинометальная минерализация в Дзелятышорском массиве приурочена к оливиновым пироксенитам, которые в наблюдаемом разрезе занимают средне-верхнее положение. В результате проявления полигенного и полихронного процесса рудообразования концентрации платиноидов в пределах рудоносных «пластов» приобрели неравномерное «очаговое» распространение. В целом на уча-

стке Озерный намечаются три пластообразных горизонтов, обогащенных элементами платиновой группы, в пределах которых возможно выделение локальных участков с повышенной концентрацией металла.

Золото-медная минерализация разобрана с платинометаллической и сконцентрирована в зонах северо-восточной ориентировки, совпадающих с простирающимися границами массива. В пределах этих зон также выделяются обогащенные Au и Cu «узлы», формирование которых связано с перераспределением полезных компонентов при низкотемпературном изменении пород. При этом необходимо иметь в виду, что низкотемпературные процессы наложены на все ранее сформированные благороднометаллические и медьсодержащие рудные парагенезисы, поэтому возможно частичное пространственное совмещение «узлов» концентрации платиноидов, золота и меди.

Литература

1. Котельников В. Г., Романова Н. В. Новый тип медного платино-золото-палладиевого оруденения на восточном склоне Полярного Урала // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 40–42.
2. Кузнецов С. К., Котельников В. Г., Онищенко С. А., Филиппов В. Н. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазах Войкаро-Сынинского массива на Полярном Урале // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, № 5. 2004. С. 2–4.
3. 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: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 210–211.

СПЕЛЕОКРИОМИНЕРАЛОГЕНЕЗ (ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМАТИКУ, МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ, УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗА НА ПРИМЕРЕ УРАЛЬСКИХ ПЕЩЕР СУЛЬФАТНОГО КАРСТА)

С. С. Потапов¹, А. Т. Титов², В. И. Ракин³

¹ Институт минералогии УрО РАН, Миасс; spot@ilmeny.ac.ru

² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск; titov@uiggm.nsc.ru

³ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; rakin@geo.komisc.ru

В карстовых пещерах с ледяными образованиями при таянии или сублимации (возгонке) льда образуются остаточные порошкообразные отложения, образно называемые пещерной (гипсовой, минеральной, горной) мукой. Некогда законсервированные во льду и высвобождающиеся при его возгонке (испарении, сублимации) микрокристаллы криогенных минералов образуют светлый мучнистый налет. *Пещерная (горная, минеральная, гипсовая) мука — рыхлая порошковатая субстанция белого, серого, желтого цвета, сложенная криогенными минералами и высвобождающаяся на поверхности пещерного льда при его сублимации или таянии.* При намерзании ледяных форм в пещерах в условиях отрицательных температур растворенные в замерзающей воде минеральные компоненты кристаллизуются и консервируются льдом. Поскольку формирование кристаллов минералов сопряжено с образованием льда, то их и называют криогенными (от греческих слов «kryos» — холод, мороз, лед и «genesis» — зарождение, происхождение, развитие).

Криогенные минеральные образования известны во многих пещерах с ледяными образованиями. На современном этапе и на современном методическом и инструментально-аналитическом уровне на примере Кунгурской ледяной пещеры и пещер Буковины исследованием криогенных минеральных образований успешно занимается коллектив в составе В. Андрейчука, Е. Галускина и Б. Ридуша [1-4].

С подачи В. Андрейчука и О. Кадебской с 2006 года нами начаты исследования в рамках относительно новых и слабо разработанных направлений минералогической науки — спелеоминералогии и криоминералогии [5]. Так, нами были изучены криогенные минеральные образования в пещерах Пинежья [6], современные эфемерные минеральные образования в Кунгурской ледяной пещере и криогенные формы гипса в Октябрьских пещерах [7]. Несмотря на различие форм кристаллических агрегатов, разнообразие морфологии кристаллов гипса, можно выделить следующие общие особенности, характерные для всех проб криогенных образований пещерной муки на Пинеге: наличие полностью ограненных с плоскими гранями кристаллов; наличие футляровидных кристаллов как частного случая скелетного роста; широкое развитие двойниковых кристаллов; встречаются двойники типа «ласточкин хвост», но много чаще — двойники парижского типа. Эти особенности отражают высокую скорость роста кристаллов криогенного гипса. Еще один немаловажный вывод сделан нами на основании анализа фотоизображений криогенной пещерной муки о возможности существования как минимум двух механизмов её генеза. Первый очевидный — образование из пересыщенной воды при вымораживании, консервация льдом, последующая его сублимация и высвобождение муки на поверхности ледяных образований или породного субстрата. Вто-

рой — аэрозольное выпадение на поверхность уже сформировавшегося ледяного покрова. Это, видимо, более редкий процесс образования гипсовой муки, реализуется он не так часто.

Что касается криогенного гипса из Октябрьских пещер в Пермском крае, то при анализе СЭМ-фото не выявлено индукционных поверхностей совместного роста гипса со льдом. Следовательно, кристаллы росли в свободном пространстве жидкой фазы (воды). Таким образом, кристаллы и их сростки образовались не синхронно с кристаллизацией льда, а опережали его образование и лишь впоследствии консервировались кристаллизующимся льдом. Идеальных плоскогранных монокристаллов гипса в Октябрьских пещерах (как это характерно для пещер Пинежья) практически нет. Чаще всего это адгезионные агрегаты, или агрегаты слипания, цепочечные агрегаты и двойники парижского типа с двойникованием по плоскости и сложные сферолитоподобные сростки. Помимо адгезионного агрегирования для криогенного гипса в Октябрьских пещерах, так же, как и для пещер Пинежья, характерно широкое развитие не плоскогранных, а скелетных кристаллов и наличие двойниковых кристаллов, преимущественно двойников парижского типа. Все эти особенности отражают кинетический режим роста гипса при высоком пересыщении.

Более детально коснемся истории и результатов изучения криогенного гипса в Кунгурской ледяной пещере [8, 9]. Пожалуй, первым, кто обратил внимание на мелкие кристаллы гипса, покрывающие поверхность льда в Кунгурской пещере, был археолог И. С. Поляков еще в конце XIX века. А кристаллограф Е. С. Фёдоров связал их возникновение с таянием или испарением льда. По нашим наблюдени-

ям, в Кунгурской ледяной пещере криогенный гипс встречается в гротах *Бриллиантовый*, *Полярный*, *Данте*, *Западный*, *Крестовый*, *Грозный*, *Скульптурный*, *Великан*, *Вышка* и в ходе *Горе Толстякам*, где развиты образования многолетнего и сезонного льда (рис. 1), что соответствует двум микроклиматическим зонам — зоне постоянных отрицательных температур и переходной температурной зоне. Нами предполагается возможность формирования криогенного гипса и в *Скандинавском* гроте. Развитие криогенных минеральных образований напрямую связано с микроклиматическими особенностями, которые для Кунгурской пещеры весьма сложны. По О. И. Кадебской, в пещере от входа до так называемой «нейтральной зоны» с практически постоянными температурами, формируется несколько климатических зон: выравнивающая, зона отрицательной температурной аномалии, переходная зона и собственно нейтральная зона. В зоне отрицательной температурной аномалии присутствует постоянное оледенение, а в переходной зоне — сезонное оледенение. Режим охлаждения в пещере искусственно зарегулирован. Граница постоянного оледенения в пещере проходит вдоль северной периферии Крестового грота и восточной периферии Западного грота (около 200 м от входа), а граница сезонного оледенения — по гротам Морское Дно, Геологов и Смелых. При интенсивном проветривании пещеры зимой граница сезонного оледенения может перемещаться вглубь пещеры вплоть до грота Метеорного. Как видно на рис. 1 по распространению криогенных образований гипса по гротам пещеры, зафиксированному нами за последние 2—3 года, действительно, граница сезонного оледенения существенно сместилась вглубь пещеры, к северу, и проходит вдоль линии, соединяющей грот Великан с южной частью грота Метеорного. С учетом наличия в



Рис. 1. Схема Кунгурской ледяной пещеры. Звездочками показаны места с находками криогенного гипса

пещере различных микроклиматических зон можно сделать вывод, что в зоне развития постоянного оледенения высвобождение криогенного гипса из толщи льда происходит при его сублимации, а в зоне развития сезонного оледенения — как за счет сублимации в зимне-весенний период, так и за счет полного таяния льда в летний период.

В мае 2008 года во время экскурсии в Кунгурскую ледяную пещеру в рамках международного симпозиума по пещерам с ледяными образованиями нами были отобраны пробы криогенного гипса из нескольких гротов. Все отобранные пробы пещерной муки представляют собой рыхлую порошокатую субстанцию от белого до серого цвета. Некоторые пробы содержат глинистую составляющую и другой аллохтонный материал, загрязняющий пробы. Минералогический анализ (дифрактометр ДРОН-2.0, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) всех проб муки показал, что основой её является гипс. Изучение морфологии кристаллов криогенного гипса из Кунгурской пещеры проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO1430VP. Методика исследований подробно описана в наших прежних работах [6, 7].

В гроте Бриллиантовый были отобраны образцы гипса из ниш испарения многолетнего льда с мощными, в несколько сантиметров, отложениями криогенного гипса. Эти отложения, безусловно, накопились за несколько лет. Характер этих кристаллов гипса иллюстрирует рис. 2. Отчетливо видно, что они многократно растворялись и вновь дорастали.

Следующая проба пещерной муки была отобрана на плоской горизонтальной поверхности наледи на полу слева (по ходу экскурсионного маршрута) от тропы в ходе Горе Толстякам (рис. 3, а). Изображения кристаллов гипса, полученные с помощью электронного микроскопа, показаны на рис. 3, б—г. Это отдельные плоскогранные уплощенные таблитчатые

кристаллы гипса, разнообразные сростки, вплоть до сферолитоподобных (рис. 3, б), крупные (до 50 мкм) двойники гипса парижского типа (рис. 3, в). Видно, что кристаллы полногранные, без следов растворения, «свежие», одного сезона накопления.

В зоне постоянного оледенения пещеры, на ледяной многолетней колонне в ходе горе Толстякам отобрана еще одна проба (рис. 4, а). Судя по морфологии поверхности (рис. 4, б—г), это кристаллы многолетние со следами растворения и нарастания (обрастания). Встречаются реберные скелетные и футляровидные кристаллы.

В переходной микроклиматической зоне на вершине подтаявшего сталагмита в гроте Грозный обнаружено изометричное скопление криогенного гипса (рис. 5, а). Это моносезонное образование, представленное сложными сростками (агрегатами) плоскогранных кристаллов (рис. 5, б), двойников парижского типа (рис. 5, в) и типа «ласточкин хвост» (рис. 5, г).

Несмотря на различие форм кристаллических агрегатов гипса, в целом можно выделить следующие общие особенности, характерные для криогенных

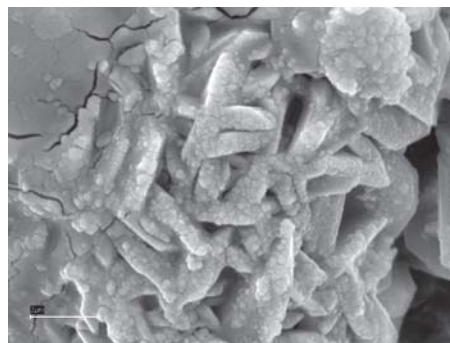


Рис. 2. СЭМ-фото кристаллов криогенного гипса из ниш испарения многолетней наледи в гроте Бриллиантовый

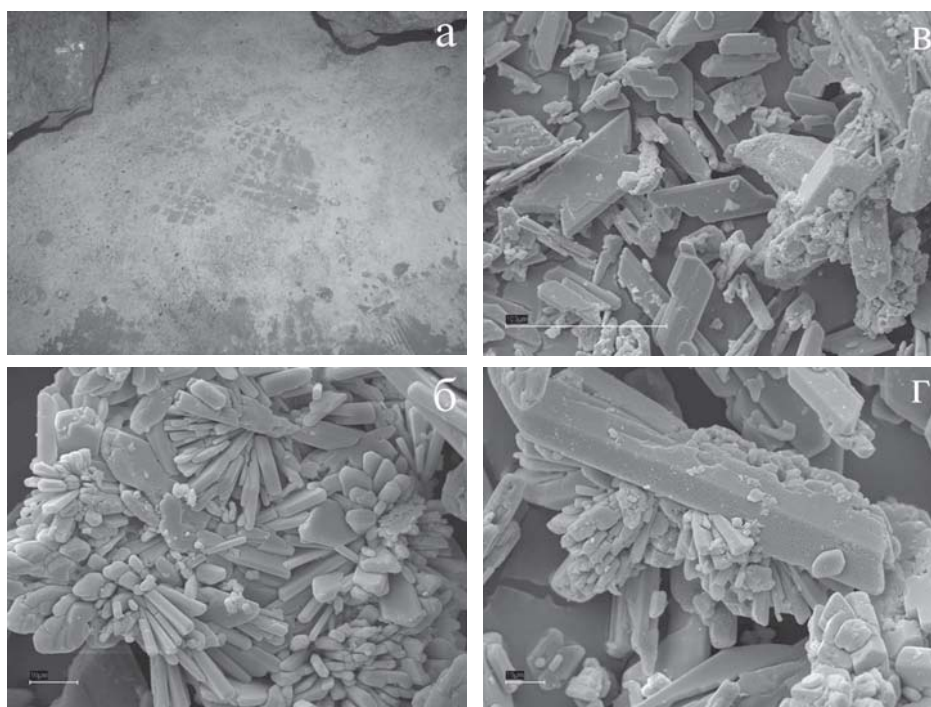


Рис. 3. Наледь на полу хода Горе Толстякам с покровом криогенного гипса (а) и вид этих кристаллов под электронным микроскопом (б-г)

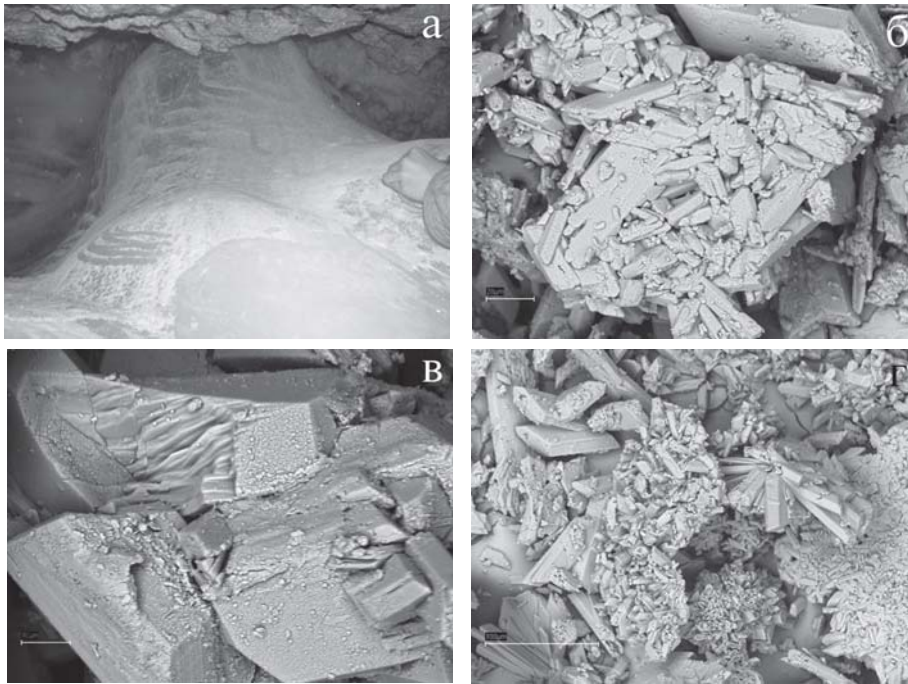


Рис. 4. Отложения криогенного гипса на ледяной многолетней колонне в ходе Горе Толстякам (а) и морфология поверхности кристаллов под электронным микроскопом (б-г)

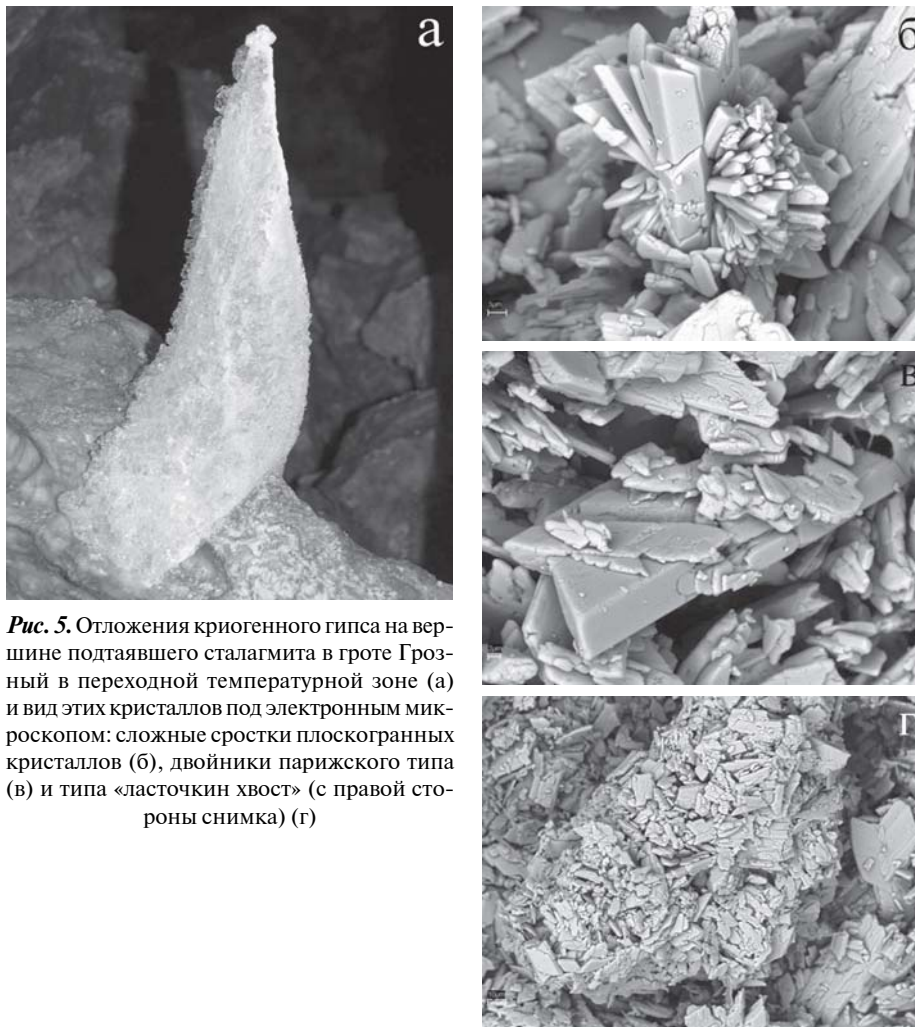


Рис. 5. Отложения криогенного гипса на вершине подтаявшего сталагмита в гроте Грозный в переходной температурной зоне (а) и вид этих кристаллов под электронным микроскопом: сложные сростки плоскогранных кристаллов (б), двойники парижского типа (в) и типа «ласточкин хвост» (с правой стороны снимка) (г)

образований гипсовой пещерной муки из разных пещер, в том числе, и из Кунгурской ледяной пещеры: развитие скелетных, реберных, футляровидных кристаллов; наличие двойниковых кристаллов, преимущественно двойников парижского типа, реже — двойников типа «ласточкин хвост».

Для Кунгурской ледяной пещеры характерны как моносезонные криогенные минеральные образования, так и многолетние их накопления. Различаются они по характеру поверхностей кристаллов и сростков. Многолетние накопления криогенного гипса характерны для зоны постоянных отрицательных температур, где сформировались многолетние льды. Здесь не происходит таяние льда, а высвобождение кристаллов гипса из его толщи осуществляется при сублимации, «сухом» испарении льда на токе воздуха, сразу из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу (воду). Эти относительно «сухие» условия являются благоприятными для накопления и длительного сохранения криогенного гипса. Но при длительном существовании в воздушно-влажной среде пещеры кристаллы гипса частично растворяются и снова обрастают на порядок меньшими кристаллами с формированием характерной «шагреновой» поверхности первичных кристаллов. В зоне же переходных температур, где развиты только сезонные ледяные образования, при полном таянии льда в летний период, кристаллы криогенного гипса либо остаются на грунте пещеры и впоследствии перемешиваются с почвой, с аллохтонными отложениями, дезинтегрируются и теряются, либо в более влажных условиях, в лужах, растворяются полностью. Поэтому в этой зоне переходных температур пещеры в весенний период можно найти только моносезонные кристаллы криогенного гипса идеальной формы с гладкими гранями.

Таким образом, Кунгурская ледяная пещера является подземной природной криолабораторией, где естественным путем кристаллизуются криогенные кристаллы гипса микронных размеров. В теоретическом (кристаллогенетическом) и практическом (лабораторный синтез микронных и наноразмерных кристаллов минералов для промышленных нужд) аспектах важно решить задачу влияния температуры вымораживания на размерные (морфометрические) параметры образующихся кристаллов. Решение этой задачи возможно лабораторным, экспериментальным путем.

Авторы благодарят П. В. Хворова, Н. В. Паршину, Д. С. Потапова (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) за выполнение рентгенофазового анализа и за техническую помощь в обработке и подготовке материала к исследованиям; В. Н. Андрейчука (Силезский университет, г. Сосновец, Польша) и О. И. Кадебскую (Гор-

ный институт УрО РАН, г. Пермь) за инициирование этой работы; А. И. Низовского (Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск) за содействие в выполнении СЭМ-исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00452 по теме «Криоминеральные образования в ледяных пещерах сульфатного и карбонатного карста: минералогия, морфология, генезис».

Литература

1. Андрейчук В., Галускин Е. Криогенные минеральные образования Кунгурской ледяной пещеры // Пещеры. Пермь, 2001. Вып. 27-28. С. 108-116.
2. Андрейчук В., Галускин Е., Ридуш Б. Криогенные минеральные образования из гипсовых пещер Буковины // Северный спелео-альманах, 2007. Вып. 7. С. 40-52.
3. Андрейчук В., Галускин Е. Криоминеральные образования пещер: введение в проблематику // Спелеология и карстология. 2008. № 1. С. 67-80.
4. Андрейчук В., Ридуш Б., Галускин Е. Пещера Пионерка: условия и специфика криогенного минералообразования // Спелеология и карстология. 2009. № 2. С. 54-69.
5. Потапов С. С., Паршина Н. В., Потапов Д. С. и др. Спелеоминералогия (на примере Кунгурской ледяной пещеры) // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. 17-20 мая 2006 г. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 71-74.
6. Потапов С. С., Паршина Н. В., Титов А. Т. и др. Криоминеральные образования пещер Пинежья // Минералогия техногенеза-2008. Миас: ИМин УрО РАН, 2008. С. 18-43.
7. Потапов С. С., Титов А. Т. Новые минералы Кунгурской ледяной пещеры и криогенное минералообразование в Октябрьских пещерах. Электронно-микроскопические исследования // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Материалы Всероссийской молодежной научной конференции. Миасс: УрО РАН, 2009. С. 49-51.
8. Потапов С. С. Кунгурская ледяная пещера как природная криолаборатория по синтезу микронных кристаллов гипса // Карстовые процессы: закономерности развития, мониторинг, инженерно-геологические методы исследования. Материалы научно-практической конференции. Кунгур: ГИ УрО РАН, 2010. С. 135-150.
9. Потапов С. С. Криогенное минералообразование в Кунгурской ледяной пещере // Пещеры: сб. научн. тр. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2010. Вып. 33. (В печати).

ГРАНАТЫ В РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ СТРАТИГРАФИИ (НА ПРИМЕРЕ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА)

А. М. Пыстин, Ю. И. Пыстина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

pystin@geo.komisc.ru

В минералогической стратиграфии в настоящее время наиболее широко используется «цирконовый метод». Основы этого метода разработаны В. М. Чайкой, А. П. Казаком и другими исследователями в 50–70-е годы двадцатого столетия. Метод, основанный на эмпирически установленной способности аллотигенных цирконов образовывать статистически устойчивые минеральные ассоциации (маркеры), сохраняющиеся на больших площадях распространения отдельных литофаций осадочных толщ, позволяет успешно выполнять расчленение и корреляцию метаморфизованных терригенных образований, в том числе утративших признаки первичного происхождения.

Нашими предыдущими работами показано, что наряду с аллотигенными цирконами при расчленении и корреляции статифицированных метаморфитов могут быть успешно использованы такие признаки, как видовой состав и содержания акцессорных минералов [1, 2 и др.]. Дополнительная информация для целей стратиграфического расчленения может быть получена при изучении аутигенных акцессорных минералов, в первую очередь циркона. Так, на примере гнейсо-мигматитовых комплексов западного склона Урала нами установлено, что «гранулитовый» тип цирконов (шаровидные многогранники) встречается исключительно в нижнедокембрийских образованиях. Преобладающие значения датировок этих цирконов находятся в интервале 2.12–2.03 млрд лет. Сложные сростки цирконов, известные в зарубежной литературе как цирконы типа «цветной капусты», в разрезе уральского докембрия доминируют в метатерригенных породах кристаллосланцевых комплексов, метаморфизм которых не превышал условий средних ступеней амфиболитовой фации. Максимальные возрастные датировки таких цирконов 1.99–1.86 млрд лет [3].

Приполярный Урал, в геологическом плане включающий в себя северную часть Ляпинского антиклинория, является одним из важнейших опорных полигонов в Тимано-Североуральском регионе. Здесь в бассейне р. Кожым вскрывается наиболее полный на севере Урала разрез докембрия и палеозоя. Тем не менее, несмотря на сравнительно хорошую изученность этого района, многие вопросы геологии остаются нерешенными или дискуссионными. Особенно это касается проблем геологии докембрия. В частности, по-разному трактуется объем распространенных здесь нижнедокембрийских образований: от полного их отрицания до включения в их разрез не только нижнепротерозойского няртинского метаморфического комплекса, но и отложений, традиционно относящихся к нижнему рифею (маньхобеинской и шокурьинской свит). Так, в результате ранее проведенных нами минералогических исследований [2, 4] было

установлено, что породы маньхобеинской и шокурьинской свит по видовому составу акцессорных минералов, типоморфным минеральным ассоциациям и морфологии цирконов идентичны метаморфическим образованиям няртинского комплекса и резко отличаются от пород пуйвинской свиты среднего рифея и более молодых верхнедокембрийских отложений. В частности, в породах маньхобеинской и шокурьинской свит встречаются неокатанные (метаморфогенные) цирконы «гранулитового» и «мигматитового» типов, характерные только для высокотемпературных метаморфитов. Этот факт ставил под сомнение общепринятое представление о принадлежности слагающих перечисленные свиты пород к низкотемпературным метаморфическим образованиям, схожим по степени метаморфизма с более молодыми стратиграфическими подразделениями верхнего докембрия: пуйвинской, хобеинской и мороинской свитами. И действительно, при детальном петрографическом исследовании было выявлено, что в низкотемпературных метаморфических породах, слагающих разрез маньхобеинской и шокурьинской свит, присутствуют реликты высокотемпературных метаморфических минеральных парагенезисов, в частности, гранат+роговая обманка, то есть низкотемпературные метаморфиты, определяющие современный облик названных выше свит, на самом деле являются диафоритами. Более того, при полевых исследованиях на Приполярном Урале в 2009 году, в междуречье рр. Балбанью и Хасаварка, на водораздельной части в элювиальных развалах пород маньхобеинской свиты были обнаружены слабоизмененные гранатовые амфиболиты и гранат-слодяные гнейсы. Тем самым появились основания для возрастной корреляции маньхобеинской и шокурьинской свит с няртинским метаморфическим комплексом нижнего протерозоя.

Косвенным признаком принадлежности к одному структурному этажу пространственно сближенных метаморфических породных ассоциаций является одинаковая степень их метаморфизма. Одним из наиболее чутких индикаторов метаморфизма являются гранаты, которые встречаются во всех доверхнерифейских отложениях, в том числе в породах пуйвинской свиты, которые несомненно относятся к верхнему структурному этажу доуралид.

Анализ гранатов из пород няртинского комплекса, маньхобеинской и пуйвинской свит (составы гранатов из пород шокурьинской свиты не исследовались) с помощью диаграмм компонентных составов (рисунок) приводит к следующим выводам.

1. Ранний этап кристаллизации гранатов в няртинском комплексе и маньхобеинской свите характеризовался близкими Р-Т параметрами (близкие составы центральных частей зерен гранатов).

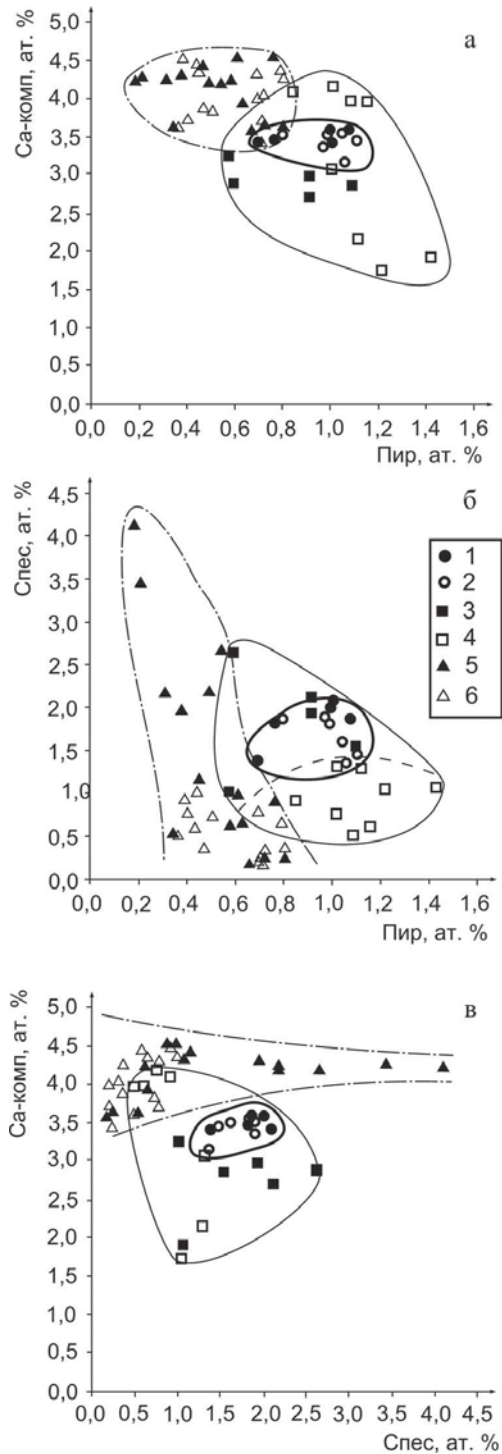


Диаграмма компонентных составов гранатов из пород няртинского комплекса (1, 2), маньхобеинской (3, 4) и пуйвинской (5, 6) свит

1, 3, 5 — составы центральных частей зерен, 2, 4, 6 — составы краевых частей зерен. Линии, ограничивающие поля составов гранатов: сплошная жирная — гранаты няртинского комплекса, сплошная тонкая — гранаты маньхобеинской свиты, пунктирная — краевые части гранатов маньхобеинской свиты, пунктир с точкой — гранаты пуйвинской свиты

2. Минералообразование осуществлялось в стабильной термодинамической обстановке (отсутствие явно выраженной зональности в «няртинских» гранатах).

3. Формирование гранатов в пуйвинской свите связано с другим, самостоятельным этапом метаморфизма (несоответствие их составов с гранатами других стратиграфических подразделений, особенно по соотношению кальциевого и спессартинового компонентов).

4. Гранаты в пуйвинской свите, в сравнении с гранатами в няртинском комплексе и маньхобеинской свите образовались в более низкотемпературной обстановке (низкое содержание пиропового минала). Процесс протекал в условиях возрастающего давления (большой разброс содержаний спессартинового минала в центре зерен и низкие значения этого компонента в их краевых частях).

5. Нарастание краевых частей в зернах «маньхобеинских» гранатов также связано с самостоятельным (не «ранним») этапом метаморфизма (несоответствие составов краевых частей «няртинских» и «маньхобеинских» гранатов), который, по-видимому, ответственен и за кристаллизацию «пуйвинских» гранатов (близкие по значению концентрации спессартинового минала в большей части зерен «пуйвинских» и «маньхобеинских» гранатов).

Приведенные выше данные по составу гранатов с учетом ранее установленных фактов служат еще одним подтверждением того, что няртинский комплекс вместе с маньхобеинской и шокуръянкой свитами относятся к образованиям одного (нижнедокембрийского) структурного этажа. Верхнепротерозойский разрез (верхнедокембрийского структурного этажа) на Приполярном Урале начинается с пуйвинской свиты (ошизской толщи) среднерифейского возраста.

В полевых исследованиях на Приполярном Урале и частично в камеральной обработке полевых материалов принимали участие И. Л. Потапов, А. В. Панфилов и А. Н. Вишвецев, которым авторы доклада выражают свою признательность.

Литература

1. Пыстина Ю. И. Минералогическая стратиграфия метаморфических образований Приполярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
2. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 168 с.
3. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И., Конанова Н. В., Потапов И. Л. Типизация нижнего докембрия Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар: Геопринт, 2009. 36 с.
4. Пыстина Ю. И. Минералогические критерии эволюции гнейсо-мигматитовых комплексов Урала: Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. Томск, 2002. 47 с.

КОЛЛОИДНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ КИММЕРИЙСКИХ ООЛИТОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ТАМАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Л. Е. Рейхард

Московский государственный университет, Москва
mollusc@mail.ru

Характерной особенностью киммерийских железных руд Таманского полуострова является их оолитовая структура, изучение которой позволяет получить достаточно обоснованную информацию генетического характера. Содержание оолитов и оолитоподобных образований (ОПО – ооидов, пизолитов, псевдооолитов) в таманских железных рудах колеблется от единичных включений до 80–90 %. Оолиты и ОПО, являясь по сути минеральными агрегатами, обладают очень сложным внутренним строением, которое подчеркивается крайне неоднородным минеральным составом. По данным микроскопического и рентгенографического анализов в составе оолитов и ОПО преобладают гидроксиды и оксиды железа (гетит, гематит), глинистые минералы (смектиты, каолинит, галлуазит) и карбонаты (сидерит, кальцит).

Хемогенная теория образования оолитов и ОПО из железных руд Керченского железорудного бассейна, к которым относятся и киммерийские железные руды Таманского полуострова, является общепринятой, но до сих пор у исследователей нет единства во мнении относительно условий и механизма оолитообразования [4, 5]. Существует две основные концепции, в основе которых лежит представление об образовании оолитов из коллоидных растворов: 1) оолитообразование происходило в процессе седиментации в гидродинамически подвижной среде в наддонной воде или в поверхностном слое жидкого ила при чередующейся адсорбции разнозаряженных частиц вокруг какого-либо центра (в качестве которого мог выступать пузырек воздуха, обломочные частицы, коллоидные сгустки), что приводило к образованию концентрического строения; 2) оолиты и ОПО образовывались в спокойной гидродинамической обстановке в процессе диагенеза при одновременном осаждении комплексных коллоидов и их раскристаллизации.

Применение современных методов исследования с высокой разрешающей способностью, таких как сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ, позволили получить новые данные о микроструктуре таманских руд и закономерностях

распределения в них химических элементов, а интерпретация результатов с учетом последних достижений в области изучения вещества на наноуровне [6, 7] способствовала уточнению взглядов на процессы оолито- и минералообразования в киммерийских рудных осадках Таманского палеобассейна. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Camscan 4DV с энергодисперсионной приставкой Link AN-10000 (аналитик Е. В. Гусева, при участии О. В. Парфеновой, кафедра петрологии, МГУ).

Коллоидная природа оолитов и ОПО не вызывает сомнений и подтверждается результатами комплексных исследований, выявивших в рудах многочисленные признаки, характерные для пород коллоидного генезиса. К ним относятся: оолитовая структура, наблюдаемая на макро- и микроуровне; многочисленные трещины синерезиса в ооидах, оолитах и пизолитах (рис. 1, а); контракционные трещины отслаивания в оолитах и пизолитах (рис. 1, б).

Еще одним веским аргументом в пользу коллоидного происхождения таманских руд является глобулярная структура нескольких иерархических уровней, выявленная при электронно-микроскопическом изучении оолитовых железняков, – это: 1) макроглобулярность (диаметр глобул более 0.1 мм или более 100 мкм) (рис. 1, в); 2) микроглобулярность (диаметр 0.1–100 мкм) (рис. 1, г, д) и 3) наноглобулярность (диаметр менее 100 нм или менее 0.1 мкм) (рис. 1, д).

Исходя из вышесказанного, следует рассматривать структуру и минеральный состав оолитовых железных руд как результат эволюционных процессов, происходивших в тонкодисперсных (коллоидных) системах киммерийских осадков, которые являлись средой для диагенетического минералообразования, а «пути образования и преобразования аутигенных минералов в них определялись спецификой коллоидного генезиса» [3]. Следовательно, упрощенную схему механизма образования оолитовых железных руд можно представить следующим образом: коагуляция **золей** → образование **геля** → раскристаллизация. При этом процессы минерало- и оолитообразо-

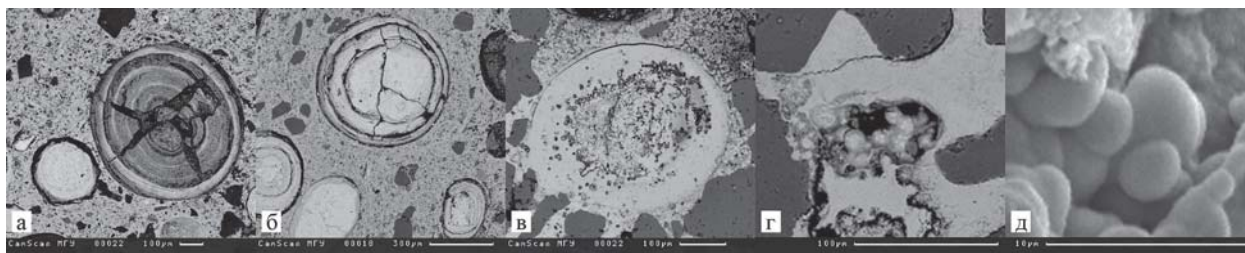


Рис. 1. Признаки коллоидного генезиса (а – трещины синерезиса в оолите; б – контракционные трещины в оолитах; в – макроглобула (оолит); г – микроглобулы; д – наноглобулы в составе микроглобул)

вания были неразрывно связаны и регулировались гидродинамикой бассейна осадконакопления [1, 4].

Результаты микрозондового анализа ооидов, оолитов и пизолитов показали наиболее высокое содержание в них таких элементов, как железо, кремний и алюминий. Это позволяет сделать вывод о том, что на начальной стадии рудообразования происходила взаимная коагуляция положительно заряженных зольей $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и отрицательно заряженных зольей кремниевой кислоты с образованием комплексных гелей. При изучении СЭМ-изображений удалось обнаружить, что некоторые участки оолитовых пород обладают «коллоидно-морфным» строением, а другие отличаются хорошо оформленными структурами (рис. 1, 2). Таким образом, наблюдается локальная раскристаллизация первоначально аморфного вещества, обусловленная, скорее всего, способностью коллоидных систем к самоорганизации. В частности, «сборка» кристаллической структуры слоистых силикатов объясняется склонностью Al, Fe и Si к полимеризации и поликонденсации [3].

Наблюдаемые полые микроглобулы железистого состава (рис. 1, д, 2, г), представляющие собой агломераты наноглобул и являющиеся составными частями макроглобул (ооидов), предположительно образовались в результате серии последовательных процессов, включающих: 1) рост и агрегацию нанокристаллов в сферическую микроструктуру; 2) растворение и рекристаллизацию в ядерной части; 3) Оствальдовское созревание [7]. Образование сложных структурных форм железистого состава (рис. 2 в, г, д), отнесенных ранее автором к «биоморфам» [2], возможно, вызвано автоколебательными процессами, происходящими на наноуровне [6], и требует дальнейшего изучения.

В ходе исследований в рудах установлена первичность глинистых минералов группы смектита (монтмориллонита и бейделлита) по отношению к гидроксидам железа. Рентгенографическим анализом зафиксировано одновременное присутствие в некоторых образцах оолитовых глинистых железняков различных минеральных фаз железа: гидрогетита, гетита и гематита. Такой парагенезис может трактоваться, как серия последовательных состояний (аморфный гидроксид $Fe(OH)_3$ (гидрогетит) — гетит $FeO(OH)$ — гематит Fe_2O_3), которая возникла в результате дегидратации, и представляет собой не что

иное, как эволюционно-генетический ряд оксидов — гидроксидов железа.

Полученные данные, на наш взгляд, подтверждают версию образования оолитовых железных руд в результате сложного взаимодействия различных процессов, характерных для коллоидных дисперсных систем: коагуляции коллоидов, старения гелей, их раскристаллизации, сопровождаемых дегидратацией, адсорбцией, диффузией и т.д. Таким образом, таманские железные руды являются наглядной демонстрацией действия эволюционных (закономерных и направленных) процессов в коллоидной системе, преобразующих вещество хемогенных осадков по схеме: золь — гель — аморфное — скрытокристаллическое — высокой степени кристаллическое вещество.

Литература

1. Рейхард Л. Е. Влияние гидродинамического фактора на процессы образования оолитовых железных руд. // Литодинамика донной контактной зоны океанов: Материалы международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. В. Лонгинова М.: ГЕОС, 2009. 168 с.
2. Рейхард Л. Е. Особенности строения пизолитов из киммерийских железорудных отложений Таманского полуострова. // Металлогения древних и современных океанов — 2007. Материалы Тринадцатой научной студенческой школы. Т.1. Миасс, 2007.
3. Плюснина И. И. Физико-химические особенности эволюции дисперсных систем в корах выветривания, в седименто- и литогенезе. Архангельск: Поморский университет, 2004. 368 с.
4. Шнюков Е. Ф., Орловский Г. Н. Оолиты. Киев, 2008. 216 с.
5. Юрк Ю. Ю., Шнюков Е. Ф., Лебедев Ю. С., Кириченко О. Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, 1960. 450 с.
6. Garcia-Ruiz J. M., Melero-Garcia E., Hyde S. T. Self-Assembled Silica-Carbonate Structures and Detection of Ancient Microfossils. Science. 2009. www.sciencemag.org/cgi/content/full/323/5912/362/suppl/DC1.
7. Lian J., Duan X., Ma J. et al. Hematite (α - Fe_2O_3) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism and Properties. ACSNano, 2009. V.3. 11. 3749–3761.

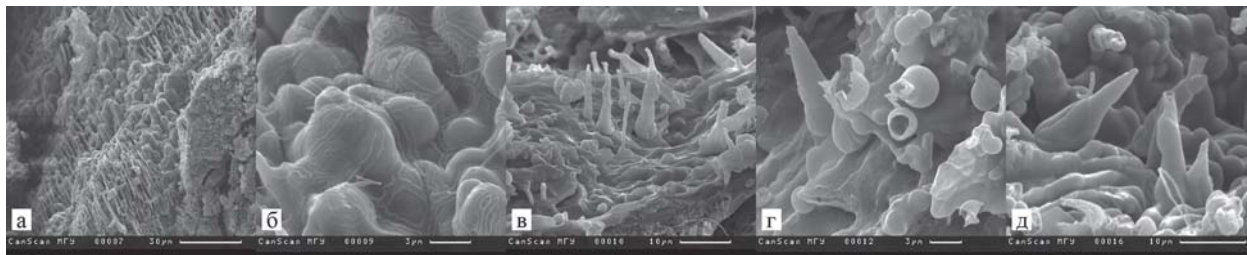


Рис. 2. Различные микроструктуры в таманских оолитовых железных рудах

РУДНОМИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ Ag-Pb-Zn И Au-Ag МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ПРИМОРЬЕ)

Л. И. Рогулина¹, О. Л. Свешникова²

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; *rogulina@mail.ru*

²Минералогический музей РАН, Москва; *min@fmm.ru*

Наряду с региональными геологическими исследованиями минералогическое изучение месторождений полезных ископаемых позволяет выявить эволюционные закономерности минералообразования и минералогическую зональность отдельных регионов. Систематическое минералогическое изучение авторами мезо- и эпitherмальных месторождений Дальнегорского рудного района Приморья позволило получить новые данные о минеральном составе руд, выявить условия их формирования и показать черты локальной и региональной минералогической зональности (см. таблицу).

Исследовались Ag-Pb-Zn скарновые (Николаевское, залежь Большая Партизанского), жильные (Майминовское, жилы Серебряная, Северо-Западная Николаевского) и Au-Ag жильные месторождения (Майское, Таёжное) Дальнегорского и Тернейского рудных районов, залегающих в Восточно-Сихотэ-Алинском (ВСА) постаккреционный вулканогенном поясе. Металлогения Дальнегорского рудного района характеризуется разнообразными типами оруденения: Ag-Pb-Zn, Sn-Pb-Zn, Au-Ag с полиметаллами и боросиликатным. Отложение борных, оловянных и полиметаллических руд района тесно увязывается по времени с мезозойскими (162—145 млн л) и палеогеновых (64—57 млн л) щелочными базитами, которые определяют центр Дальнегорского рудного узла [1]. Золото-серебряная минерализация ВСА связывается с многоэтапным вулканизмом верхнемелового вулканоплутонического комплекса [2]. На юге и центральной части Тернейского рудного района в аналогичной геологической обстановке проявлены Sn-Pb-Zn (Лысогорское) и Ag (Кумирное, Таёжное) с полиметаллами пространственно разобщенные минерализации. Эксплуатируемое Таёжное месторождение относительно нашими исследованием к Au-Ag.

Минеральный состав скарнов (воластонит-гранат-геденбергитовый), руд, текстурно-структурные особенности и условия образования **Николаевского** сопоставим с другими скарновыми месторождениями района (Верхнее, Садовое, Партизанское). Оно характеризуется зональным распределением минералогических типов руд, минеральных ассоциаций, редких элементов, висмута и серебра. Основная продуктивная стадия в нём представлена галенит-сфалеритовой и халькопирит-галенит-сфалеритовой ассоциациями [3]. Отличной от вышеописанных руд является скарновая **залежь Большая** Партизанского месторождения, расположенная на стыке с боросиликатным месторождением. Преобладающий скарновый минерал в ней ильваит, продуктивная ассоциация — арсенипирит-галенит-халькопирит-сфалеритовая со значительным развитием клейофана.

Редкие минералы Bi и Ag установлены во всех скарновых месторождениях района: галеновисмутит, висмутин, самородный висмут, теллуrowисмутит, матильдит, аргентит, фрайбергит, пираргирит, прустит, акантит, самородное серебро. Для нижних горизонтов скарновых рудных тел Николаевского месторождения характерна тесная геохимическая ассоциация Pb-Bi (галеновисмутит), которая вверх по разрезу сменяется Ag-Bi (матильдит) и Bi-Te (теллуrowисмутит), завершается Ag-Te (гёссит), а также развитием блёклых руд с высоким содержанием серебра. Больничная залежь также характеризуется Pb-Bi, Ag-Bi минерализациями и висмутсодержащим фрайбергитом (1.1—1.6 % Bi и 12.4—12.7 % Ag). В исследуемых жильных рудных месторождениях района Bi не обнаружен.

Жильные Ag-Pb-Zn рудные тела **Николаевского** месторождения характеризуются чётко проявленными двумя стадиями: колчеданно-полиметаллической и серебро-сульфосольной. Наиболее изучена жила Серебряная, в которой широко развиты сульфосоли: буланжерит, джемсонит; фрайбергит и минералы серебра групп фрейслебенита, пираргирита, среди последних преобладает андорит. В **Майминовском** (30 км к СВ от Николаевского) развита обычная для жильных месторождений района пирит-халькопирит-галенит-сфалеритовая минерализация и значительно проявлены высокосеребряные блёклые руды: фрайбергит, аргентотетраэдрит. Среди руд Майминовского месторождения не обнаружено Pb-Sb, и Ag-Pb-Sb сульфосолей, отражающих последовательность отложения в Ag-Pb-Zn отечественных и зарубежных полиметаллических месторождениях. Образование сульфоантимонитов серебра следует непосредственно за фрайбергитом. В завершающий этап рудообразования выделяется акантит и самородные Au-Ag сплавы. Жила **Июльская Таёжного** по набору минералов сопоставима с Серебряной Николаевского. Существенные различия выявлены в характере проявления серебряной минерализации при общем сходстве основного состава руд. Главный серебряный минерал жилы Серебряной — андорит, а Таёжного — пираргирит. Из редких обнаружены: Au сам., касситерит, тиллит, антимонит, сервантит, науманнит, агвиларит и платиноид — бреггит. Заключительная стадия рудообразования в Серебряной и Июльской характеризуется появлением минералов Se и Sb. Продуктивная минеральная ассоциация **Майского** месторождения (ЮВ часть Дальнегорского рудного поля) представлена кюстелитом, электрумом, самородным золотом, акантитом, пираргиритом, блёклыми рудами, хлораргиритом. Реже отмечаются ми-

Минеральные парагенетические ассоциации промышленных Ag-Pb-Zn и Au-Ag месторождений В.С.А Приморья

Минеральные парагенезисы продуктивных ассоциаций	Скарновые Ag-Pb-Zn (68-70 м.л. К-Аг)		Жильные Ag-Pb-Zn		Жильные Au-Ag (44-42 м.л. Аг)	
	Высоко-Т (550°-150°С)	Партизанское з. Больничная	Средне-Т (350°-130°С)	Николаевское з. Серебряная	Низко-Т (270°-125°С)	Майское
1. Сульфидно-гранат-геденбергитовые - gn-spl с gnb, b, arg и Ag сам. - chr-gl-spl с gnb, mat, arg, и Ag сам.	—	—	—	—	—	—
2. Сульфидно-ильвантовые - gn-руг chr-sfl (срф) с gnb, mat, fh	---	—	—	—	—	—
3. Сульфидно-карбонат-кварцевые в скарнах - ру(руг)-chr-gn-spl с mat, telb, hes, fh	—	—	—	—	—	—
4. Кварцевые жилы и метасоматические зоны <i>Колчеданно-полиметаллические</i> - ars-gn-spl-chr-ру (руг) - (аналог 3, но без Bi, Te) <i>Серебро-сульфосольные ру-chr-gl-spl с</i> - fh (блёкые руды) - Pb-Sb сульфосоли [jm, bq] - Ag-Pb-Sb [группа ft] - Ag-Sb [группа рг] - асп, Ag сам. зоны гипергенеза - ant, sr [сульфиды и оксиды Sb] - Au, Ag самородные и их сплавы	—	—	—	—	—	—

Примечание. gn — галенит, spl — сфалерит, chr — халькопирит, ру — ририт, руг — рирротин, jm — джемсонит, bg — буланжерит, рг — пираргирит [Ag₃SbS₃], ft — фрейеслебенит [AgPbSbS₃], gnb — галенобисмутит [PbBi₂S₄], b — висмутит [Bi₂S₃], arg — аргентит [Ag₂S], mat — матильдит [AgBiS₂], telb — теллуровисмутит [Bi₂Te₂], fh — фрайбертит [Ag₁₀Fe₂Sb₄S₁₃], асп — акантит [Ag₂S], ant — антимонит [Sb₂S₃], sr — сервантит [Sb₂O₄], hes — гессит [Ag₂Te], chrh — клейофан [ZnS]
 Степень развития минеральной ассоциации: — — преобладает; — — средняя; --- — слабая; ---- — единичная

нералы группы фрейеслебениа, микровключения касситерита, деревянистого олова, науманнита и единичные знаки дискразита, сперрилита, осмистого иридия (РЭМ исследования) [4].

Примесь серебра и золота отмечена в ранних рудных минералах всех исследуемых месторождений. Содержание их варьирует в широких пределах, что свидетельствует о значительной роли микровключений минералов Ag и Au. Так, высокое содержание золота в пираргирите Майского обусловлено густой сетью микропрожилков последнего. Минералы золота в скарновых рудах не обнаружены, однако, в свинцовом концентрате технологической пробы содержится Au — 1.1 г/т (пробирный анализ). В серицит-кварцевой матрице жилы Серебряной содержание тонкодисперсного (<0.008 мм) Au варьирует от 0.02 до 1.45 г/т. Серебро-сульфосольная и золотая минерализации исследуемых месторождений развиваются в рудных минералах по микротрещинам или образуют коррозионные каёмки, что указывает на неоднократное поступление гидротерм и их связь с тектоническими процессами. Присутствие в галенитах одного месторождения (Николаевского) свинца с разновозрастными изотопными характеристиками говорит о существенной роли процессов их мобилизации и регенерации в ходе многократных тектоно-магматических перестроек литосферы [5].

На основании изучения минеральных парагенезисов базовых месторождений Дальнегорского и Тернейского рудных районов сделан вывод о существовании единого руднометасоматического процесса при формировании скарновых Ag-Pb-Zn, жильных Ag-Pb-Zn и Au-Ag месторождений ВСА вулканогенного пояса Приморья.

Литература

1. Баскина В. А., Томсон И. Н., Аракелянц М. М., Полякова О. П. Раннемеловые щелочные базиты и углеродистые метасоматиты Приморья. // ДАН, 2004. Т. 398. №5. С. 652–655.
2. Томсон И. Н. Рудные районы рифтогенных металлогенических зон фанерозоя // Геология рудных месторождений, 1999. Т. 41. № 3. С. 214–229.
3. Рогулина Л. И., Свешикова О. Л. Николаевское скарново-полиметаллическое месторождение (Приморье, Россия) // Геология рудных месторождений, 2008. Т. 50. № 1. С. 67–82.
4. Рогулина Л. И., Макеева Т. Б., Пискунов Ю. Г., Свешикова О. Л. Первая находка платиноидов в рудах Майского золото-серебряного месторождения // Вестник ДВО РАН, 2004. № 5. С. 94–99.
5. Ростовский Ф. И. Об изотопных отношениях Pb в галенитах рудных месторождений Востока Азии. // Тихоокеанская геология, 2005. Т. 24. № 2. С. 33–45.

НАХОДКА МИНЕРАЛА ВАВРЖИНИТ (Ni_2SbTe_2) В ГАББРО-ДОЛЕРИТАХ ХЕНГУРСКОГО МАГМАТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (ПАЙ-ХОЙ)

А. А. Романов, Е. А. Юферова, Д. В. Зархидзе

ЗАО «Поляргео», Санкт-Петербург
romanovalex@inbox.ru

В 2008—2009 годах в рамках проекта «ГДП-200 листов R-41-XXVIII, XXIX (Карская площадь)» (ответственный исполнитель Зархидзе Д. В.) сотрудниками ЗАО «Поляргео» проводилась оценка перспектив и обоснование прогнозных ресурсов на медь, никель, платиноиды на территории Центрального Пай-Хоя.

Хенгурский долерит-габбродолеритовый гипабиссальный комплекс ($v, \beta D_3-C, h$) впервые выделен Забориным О. В. в 1971 году*, также известен под названиями центральнопайхойский базальтоидный или субинтрузивный комплекс. Породы комплекса развиты преимущественно среди отложений ордовика, реже силура и девона, и в виде единичных маломощных тел в карбоне. Комплекс представлен силами, реже дайками, мелко- и крупнокристаллических лейко- и меланократовых долеритов и габбро-долеритов. Также встречаются пегматоидные, кварцевые, биотит- и оливинсодержащие и порфиновые разновидности. С изучаемыми породами связано сульфидное медно-никелевое оруденение.

На одном из изучаемых участков — «Савабейском» — были отобраны две пробы массой 4 и 8 кг из мелко-среднезернистых меланократовых метадолеритов с содержанием сульфидов около 5 %.

Породы были раздроблены до фракции — 3 мм. Для выделения интересующих фаз использовался отсев проб до фракции — 1 мм. Первоначальное обогащение проводилось на концентрационном столе СКЛ-2, затем тяжелая фракция домывалась в спирте. Полученная тяжелая фракция после удаления магнитных минералов (пирротин не анализировался) в виде монослы была запрессована в стандартные полимерные шайбы для электронно-микроскопического исследования и микрозондового анализа. Изучение минералов проводилось в лаборатории изотопного центра ВСЕГЕИ (оператор А. Антонов).

Минералы, обнаруженные в ходе исследования:

Золото в изученных препаратах встречено в самородном виде и в составе электрума. Пробность золота

* Ю. В. Жуков, О. В. Заборин Геологическое строение территории листов R-41-103-B(в, г), R-41-103-Г(в, г), R-41-104B(в, г), R-41-116-Г(а, б), R-41-117A(в, г), R-41-117Б(в, г), R-41-117B(а, б), R-41-117Г(а, б), R-41-118B(а, б). Отчет Нялпейской ГПСР по результатам геолого-съёмочных и поисковых работ 1968-1970 гг. Воркута, 1971.

от 570 до 840. Постоянная примесь — серебро в количестве 0.16—0.42 формульных единиц (ф.е.); в небольших количествах медь — 0.01—0.02 ф.е.; в единичном случае обнаружена ртуть.

Кобальтин (CoAsS) повсеместно представлен с примесью железа 0.08—0.19 ф.е. и никеля 0.11—0.36 ф.е.; в единичной пробе присутствуют сурьма (0.09 ф.е.) и теллур (0.17 ф.е.).

Никелин (NiAs) по составу в основном соответствует стехиометрическим коэффициентам. В двух зернах (из семи проанализированных) примеси серы, кобальта, железа, сурьмы и теллура (первые сотые ф.е.).

Халькопирит (CuFeS₂) по составу соответствует стехиометрическим коэффициентам с небольшими отклонениями на первые сотые ф.е.

Пентландит ((Fe,Ni)₉S₈) в проанализированных трех зернах содержание железа выше, чем никеля, в одном зерне примесь кобальта (0.32 ф.е.).

Пирит (FeS₂) содержит в своем составе примесь никеля до 0.18 ф.е.

Единичные знаки **герсдорфита** (NiAsS) и **алтаита** (PbTe).

Платина в изученных пробах встречена только в виде **спериллита** (PtAs₂). Состав минерала близок к стехиометрическому, в небольших количествах за-

фиксирована примесь железа (до 0.24 ф.е.), сурьмы (до 0.17 ф.е.) и серы (до 0.16 ф.е.).

Более интересны в минералогическом отношении минералы, содержащие палладий. Он зафиксирован в составе нескольких различных фаз, однако все они являются теллуридами (таблица):

Вавржинит — Ni₂SbTe₂. Содержание палладия 0.09—0.21 ф.е.;

Котульскит — PdTeBi;

Мелонит — NiTe₂;

В составе неидентифицированных фаз, требующих более детального изучения.

Размер выделений палладий-содержащих минералов не превышает 30—5 мкм.

Минерал вавржинит (vavrzhinite), или вавринит (vavrinite), обнаружен в 1998 году на месторождении Кунратис (Kunratice) недалеко от города Шлукнов Чешской Республики. Принят IMA в 2005 году. Вавржинит относится к группе никелина; кристаллизуется в гексагональной сингонии. Пространственная группа P6₃/mmc [2—4].

В изучаемых пробах вавржинит представлен зернами размером до 20 мкм в тесной ассоциации с кобальтином (рис. 1—4). Установлено [1], что вавржинит кристаллизуется в интервале температур от 400

Химический состав палладий-содержащих минералов по данным микрондового анализа, формульные единицы

№ п.п.	S	Fe	Co	Ni	Cu	As	Pd	Sb	Te	Bi	Название минерала
1.				1.64			0.21	0.95	2.05		вавржинит
2.				1.07		0.07	0.03	0.63	1.30		мелонит
3.				1.77			0.17	0.98	2.02		вавржинит
4.	0.08	0.04	0.12	1.75		0.11	0.06	0.88	1.93		вавржинит
5.			0.04	1.67			0.10	0.98	2.02		вавржинит
6.			0.05	1.66			0.10	1.00	2.00		вавржинит
7.				1.66		0.04	0.10	0.99	1.97		вавржинит
8.				1.73		0.07	0.09	0.96	1.97		вавржинит
9.			0.05	2.43		0.16	0.09	0.92	1.92		вавржинит
10.							0.93	0.00	1.13	0.87	котульскит
11.		0.05			0.07		0.92	0.00	1.08	0.92	котульскит
12.		0.05			0.06		0.97	0.00	1.12	0.88	котульскит
13.		0.04			0.07		0.96	0.00	1.16	0.84	котульскит



Рис. 1. Шайба 1, снимок 13

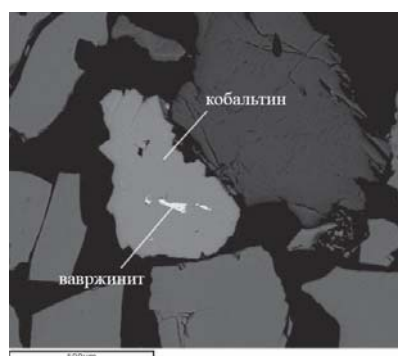


Рис. 2. Шайба 2, снимок 10



Рис. 3. Шайба 2, снимок 16

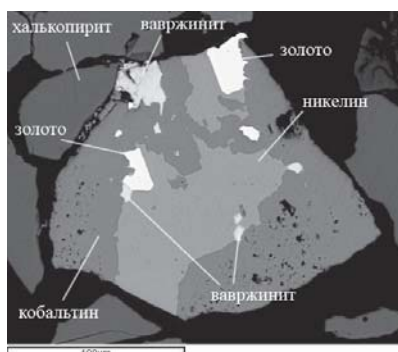


Рис. 4. Шайба 2, снимок 18

до 690 °С, что согласуется с его ассоциацией с высокотемпературным кобальтином.

В изученных зернах в вавржините содержится от 1.32 до 4.50 % палладия. Вероятно, палладий (в форме катиона Pd^{2+}) изоморфно замещает никель в кристаллической решетке. Ионные радиусы Ni^{2+} и Pd^{2+}

составляют, соответственно, 69 и 80 пм. Палладий имеет больший ионный радиус относительно радиуса Ni^{2+} на 16 %, что уже является на пределе возможности полного изоморфизма, исходя из правила Гольдшмидта.

Литература

1. *Laufek Frantisek*. Applications of experimental mineralogy to Te containing systems // Crystal structures, phase relations. Summary of Dissertation. Charles University, Faculty of Science, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources. Prague, 2010.

2. *Laufek, F., Drabek, M., Skala, R., et al.* Vavrinite, Ni_2SbTe_2 , a new mineral species from Kunratice Cu-Ni sulfide deposit, Czech Republic. // *Canadian Mineralogist*, 2007. 45, (5), 1213—1219.

3. <http://webmineral.com/> — Mineralogy Database.

4. <http://www.mindat.org/> — Mineral Collecting, Localities, Mineral Photos and Data.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОН РАННЕГО ВИЗЕ СЕВЕРО-ВОСТОКА ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Н. Н. Рябинкина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

ryabinkina@geo.komisc.ru

В ранневизейской истории северо-востока Европейской платформы прослеживается регрессивно-трансгрессивная направленность развития осадочных бассейнов (Волго-Уральский, Печорский, Подмосковный). В строении визейского терригенного комплекса выделяются два крупных мезоциклита. Нижний — косьвинско-радаевский — характеризует устойчивую тенденцию к воздыманию дна бассейна (развитие кор выветривания), а верхний — бобриковско-тульский — напротив, связан с резко неустойчивым характером седиментации (периодическое появление пластов углей среди морских песчаников и аргиллитов), что определялось тектонической нестабильностью края платформы. Наиболее ярко эта закономерность прослеживается в Печорском бассейне.

Основу климатических типов литогенеза определяют два фактора: температура и характер годового баланса влажности. Торфонакопление и фоссилизация (углефикация) торфа проходят преимущественно в условиях гумидного умеренно-теплого климата при равновесии скоростей выпадения атмосферных осадков и их испарения. Глобальные палеогеографические и палеотектонические реконструкции для раннего карбона показали, что северо-восток Европейской платформы в ранневизейское время находился между 20 и 30° северной широты. Отсутствие косьвинско-радаевских отложений на большей части территории платформы, развитие кор выветривания на Тимане и в пределах Подмосковного бассейна явля-

ются свидетельством длительного континентального развития территории в условиях гумидного климата. Об этом также свидетельствуют ожелезненные кварцевые песчаники и пласты сухарных глин латеритного профиля. В это же время на восточной окраине платформы в карстовых воронках Камского бассейна отмечается аллохтонное угленакопление. Промышленная угленосность осадочных бассейнов Европейской платформы связана в основном с бобриковским и тульским горизонтами раннего визе. С серпуховского времени здесь отмечаются признаки аридизации климата, о чем свидетельствуют вторичные красноватые по тульским известнякам и появление в них аутигенных ангидрита и гипса.

Кроме основных минеральных индикаторов гумидного климата — углей и углистых аргиллитов в разрезах нижневизейских отложений, большое место занимают сидеритовые конкреции, развитые как правило в отложениях лагунных и мелководно-морских фаций. Размер конкреций и их содержание в отдельных горизонтах чрезвычайно высоки. В глинистых отложениях кожимского надгоризонта (косьвинский, радаевский, бобриковский горизонты) в обнажениях по р. Кожим размер конкреций меняется от первых сантиметров, до 0.6 м и более, переходя иногда в пластовые образования (рис. 1).

В отложениях аллювиальных фаций (Печорокожвинская, Югидская, Юрьянская, Белая и др. площади) среди обломочных зерен кварца встречаются



Рис. 1. Сидеритовые конкреции в черных аргиллитах кожимского надгоризонта, р.Кожим (С₁ν₁)

глинистые окатыши, выполненные крупнокристаллическим каолинитом (рис. 2), а каолинитовый прослой 0.4 м вскрыт скв. 1-Юрья в отложениях нижнего визе (С₁ν₁).

В скв. Белая-1 в отложениях тульского горизонта в нижней части разреза мелкозернистые песчаники и алевролиты переслаиваются с маломощными брекчированными прослоями доломитов, мергелей и известняков, а верхнюю часть слагают доломитизированные органогенно-детритовые известняки с прослоями песчаников и аргиллитов. Отдельные прослои (0.1—2 м) напоминают по своей структуре брекчию пестроцветную с малиновыми аргиллитами, сильно трещиноватую, заполненную по ходам корней углисто-глинистым материалом, которая состоит из обломков зеленовато-серых известняков, вишневого и зеленовато-серых алевролитов и аргиллитов. Трещины, являющиеся результатом жизнедеятельности корневой системы, выполнены зеленоватым глинистым материалом и, редко, розовым ангидритом. Карбонатная брекчия прослежена во всех скважинах Верхнепечорской впадины, что говорит о значительном преобразовании пород в результате их выведения на поверхность в условиях аридного климата (в доломитах встречаются гнезда гипса и ангидрита).

Развитие тульских пестроцветных брекчий свидетельствует о том, что эти карбонатные породы вывелись на поверхность и подвергались субаэральной корневой переработке. Возможно, это были кратковременные события в приливно-отливной

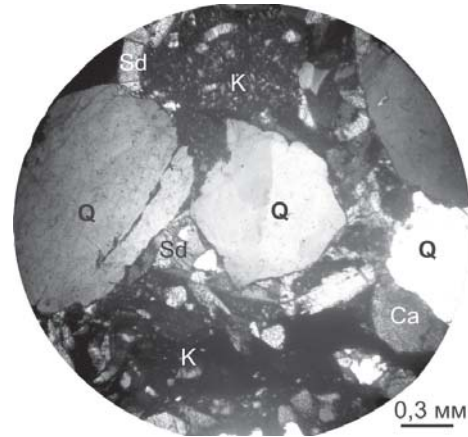


Рис. 2. Каолинитовые окатыши в кварцевом песчанике (С₁ν₁). Скв.1-Белая.

Минералы: Q – кварц, Ca – кальцит, K – каолинит

зоне с широко распространенной растительностью подобной мангровой.

Таким образом, по набору характерных минералов-индикаторов климата, можно говорить, что формирование терригенного визейского комплекса в пределах северо-востока Европейской платформы происходило в условиях смены гумидного умеренно-теплого климата на тропический аридный. Изменение положения континентов в середине визейского века повлекло за собой климатические изменения, приведшие к появлению ярко выраженной тропической аридной климатической зоны лишь к концу визейского века.

В течение всего визейского века (17 млн лет) на Европейской платформе имела место смена климатических зон. В косьвинско-радаевское время на упомянутой территории преобладал тропический гумидный климат, в условиях которого формировались латеритные коры выветривания. В бобриковско-тульское время климат характеризовался как гумидный умеренно-теплый, о чем свидетельствует формирование угольных месторождений. Позднее, в алексинско-михайловское время, произошла аридизация климата, подтверждающаяся нижнесерпуховскими гипс-ангидритовыми отложениями.

Середина визейского века являлась важным геотектоническим рубежом (саурская фаза складчатости), с которым связано сокращение эпиконтинентальных бассейнов на Русской платформе, а вместе с начавшейся структурной перестройкой, аридизация климата привела к формированию крупного предбашкирского перерыва.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛОГИИ ЗОЛОТО-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ДИОРИТОВОЕ (ХР. ОЧЕНЫРД, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

А. А. Савичев¹, Д. И. Алексеев¹, Ю. П. Иванова², В. В. Смоленский¹, Д. В. Зархидзе²

¹Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербург; *a_savichev@mail.ru*

²ЗАО «Поляргео», Санкт-Петербург

Совместными работами ЗАО «Поляргео» и СПГГУ при проведении ГДП-200 на Кара-Силовской площади в 2006—2007 годах в верховьях р. Нгэтенашор (участок Диоритовый) выявлено коренное золото-медно-порфировое оруденение, а также установлен ряд сопутствующих ему жильных зон с аксинитовой минерализацией.

На изученной территории развиты древние линейные коры выветривания. На отрогах горных хребтов они сохранились в тектонических депрессиях северо-восточного простирания, где могли быть наложены на зоны сульфидизации. Такие рыхлые алевро-пелитовые образования красно-оржавато-рыжевато-бурых окрасок в изученном районе являются хорошими индикаторами присутствия коренной золотоносности. При гравитационном обогащении на концентраторе Нельсона непосредственно в полевых условиях в отдельных пробах кор выветривания (массой 5—7 кг) выявлено до 2000 знаков тонкого и мелкого золота; атомно-абсорбционный анализ проб показал концентрации золота до 6.6 г/т. Систематическое (через 50—100 м) опробование в межгорных впадинах вымороженных на дневную поверхность сквозь мощную (до 100 м) толщу моренных отложений переотложенных продуктов выветривания в виде «мерзлотных медальонов» позволило проследить направление линейных зон повышенных концентраций металла и очертить перспективный участок. Последующие геолого-геохимические исследования показали, что зоны повышенных концентраций золота, меди и мышьяка на северном склоне западного отрога высоты 790.2 м приурочены к гидротермально измененным кварцевым диоритам нияюсского плагиогранит-габбро-диоритового комплекса. Рудовмещающие тела диоритов прорывают отложения очетывисской свиты позднерифейского возраста, представленные дацитами, порфиловыми метаандезибазальтами и их туфами. В зоне интрузивного контакта вмещающие породы интенсивно пропилитизированы и превращены в эпидот-серицит-хлорит-кварц-альбитовые метасоматиты.

Совокупность геологических и минералого-геохимических особенностей Cu-As-Au минерализации позволяет отнести ее к золото-медно-порфировому типу. На рудопроявлении Диоритовое выделено три типа первичных руд, слагающие обособленные жильные тела и сопровождающиеся специфическими околожильными изменениями:

1. Тонкозернистые интенсивно катаклазированные массивные арсенопиритовые руды с тонкими (до 5 мм) поздними халькопирит-кварцевыми прожилками наблюдаются в виде крутопадающих будинированных жил мощностью до 16 см, секущих вмещающие кварцевые диориты. Основным минералом яв-

ляется арсенопирит, составляющий до 70 %. Содержания золота в жилах до 5.3 г/т (по данным ААС). В зальбандах жил диориты интенсивно березитизированы вплоть до образования пористых (за счет гипергенного выщелачивания карбонатов) кварц-пиритовых руд с незначительным количеством арсенопирита, халькопирита и содержаниями золота до 1.0 г/т. Пирит присутствует в виде кубических кристаллов размером не более 0.5 мм. Самородное золото устанавливается в виде микронных включений в арсенопирите. Средняя пробность металла ($n = 12$) составляет 782. Примеси — серебро (12.4 мас. %) и ртуть (9.4 мас. %).

2. Крупнозернистые пирит-халькопирит-кальцит-кварцевые руды с широким развитием гипергенных минералов (гетита, малахита, азурита и хризоколлы) слагают крутопадающие жилы мощностью до 50 см среди слабо метасоматически измененных диоритов. Содержания золота в жилах находятся на уровне 0.5—1.2 г/т. Основным минералом является кварц, халькопирит присутствует на уровне 5—15 %, среди редких рудных минералов найдены пирит, арсенопирит, шеелит, пирротин, сфалерит, гематит и кобальтин. Самородное золото более крупное (до 0.2 мм), наблюдается в свободном виде в кварце, однако присутствуют зерна, образующие сростки с халькопиритом, арсенопиритом, сфалеритом, оксидами железа. Средняя пробность золота 615 ($n = 31$), более значительны примеси серебра (24.5 мас. %) и, особенно, ртути (до 14 %). В зальбане жилы среди кварц-альбитовой основной массы в идиоморфном кристалле кобальтина размером ~ 0.3 мм обнаружены включения халькопирита и микронные зерна алтаита в сростании с золотом (рис. 1). Кобальтин обогащен железом и никелем, его состав соответствует $(\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.14}\text{Fe}_{0.14})\text{As}_{1.00}\text{S}_{1.00}$, золото более высокой 800 пробы ($n = 5$, Hg — до 5.7 мас. %).

3. Средне-крупнозернистые вкрапленные пирит-хлоритовые руды присутствуют в только в приконтактных зонах интрузива в виде ветвящихся прожилков мощностью 5—15 см среди метасоматически превращенных в эпидозиты кварцевых диоритов. Содержания золота достигают 4.5 г/т. Характерной особенностью таких руд является пентагондодекаэдрический габитус кристаллов пирита, достигающих размера 10—15 мм. Видимое золото не обнаружено.

Взаимоотношения минералов в рудах Диоритового свидетельствуют о формировании самородного золота после кристаллизации кобальтина и арсенопирита, но до отложения основной массы халькопирита. Значительная примесь ртути в золоте и его ассоциация с теллуридами позволяют предполагать невысокую (< 250 °C) температуру и низкую активности серы для минералообразующих растворов.

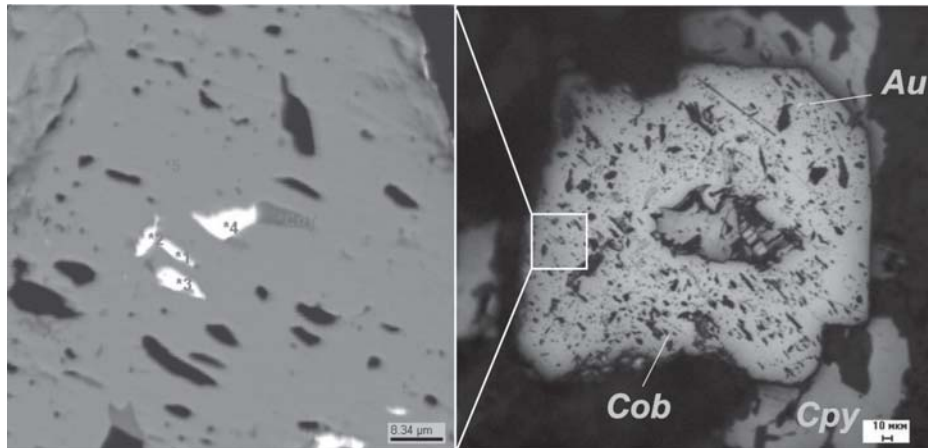


Рис. 1. Метакристалл кобальтина (Cob) с включениями халькопирита (Cpy), алтаита и самородного золота в околожильных метасоматитах рудопоявления Диоритовое (фото в отраженном свете).

Слева на врезке (BSE-изображение): 1, 3, 4 — ртутистое самородное золото, 2 — алтаит, 5 — кобальтин

На изученной территории установлено широкое распространение жильных образований, несущих разнообразную минерализацию. Среди диоритов присутствуют жилы следующего состава: 1) хлорит-аксинит-альбит-кварцевые, 2) аксинит-клинозоизит-кварцевые, 3) аксинит-кальцит-рибекит-кварцевые. Вмещающие метавулканы часто содержат аксинит-тремолит-кварцевые и тремолит-альбитовые жилы и прожилки. Характерно, что во многих жилах даже на значительном удалении от рудных зон Диоритового присутствует халькопиритовая вкрапленность. Мощность жил изменяется от 2—3 до 20—30 см, они часто содержат гнезда с крупными (1—4 см) кристаллами вышеуказанных минералов коллекционного качества. Золотоносность жил к настоящему времени не изучена. По набору минералов в жилах предполагается их метаморфогенно-гидротермальный генезис.

Сквозным минералом в таких жилах является аксинит. Он образует линзовидные агрегаты мелкозернистых зерен кремово-розового цвета, реже более крупные (1–2 см) хорошо ограненные изолированные кристаллы розовато-коричневой окраски. Несмотря на то, что минерал имеет светлую окраску, микрорентгеноспектральным анализом установлена его принадлежность к ферроаксиниту, но с повышенным содержанием магния (рис. 2). Ферроаксиниты, отобранные из жил разного минерального состава, несомненно отличаются друг от друга по своему химизму, пределы колебаний составляют: 20.74—25.40 мас. % CaO, 0.95—2.37 % MgO, 3.29—5.58 % MnO, 6.50—8.25 % FeO*, 18.00—21.97 % Al₂O₃, 42.28—53.51 % SiO₂. Усредненный состав ферроаксинита хр. Оченырды пересчитывается на формулу Ca_{4.12}(Fe_{1.00}Mn_{0.60}Mg_{0.42})_{2.02}Al_{3.91}B_{1.70}Si_{8.00}O₃₀(OH)₂.

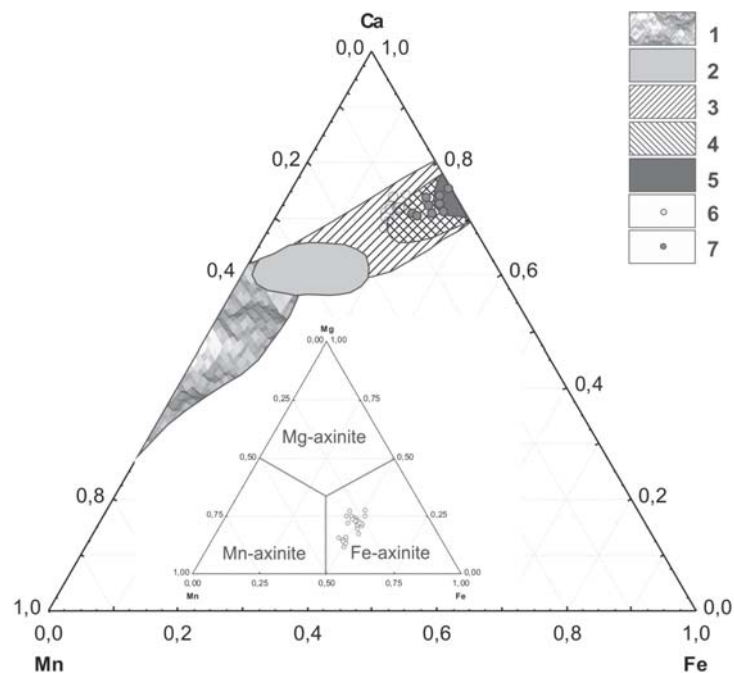


Рис. 2. Химический состав аксинитов хр. Оченырды на диаграмме М. Озаки [1].

Поля составов аксинитов из: 1 — железомарганцевых месторождений, 2 — пегматитов, 3 — контактово-метаморфических, метасоматических пород и гидротермалитов, 4 — пород регионального метаморфизма, 5 — жил в магматических и осадочных породах; фигуративные точки состава аксинитов: 6 — хр. Оченырды, 7 — золото-медно-порфировое месторождение Кук, Канада по [2]

Минералы подобного состава широко распространены в контактово-метасоматических образованиях и гидротермальных жилах (рис. 2). Заслуживают отдельного упоминания Mg-содержащие ферроаксиниты, сопутствующие золото-медно-порфировому оруденению на месторождениях Кук и Сигма-Ламарк в Канаде [2], которые по своей геологической позиции являются практически полными аналогами Диоритового.

Таким образом, главные особенности золотого оруденения хр. Оченырда заключаются в присутствии в жилах ранней тонкозернистой кобальтин-арсенипиритовой минерализации с микронными включениями золото-серебряных амальгам, на которую наложена поздняя халькопирит-кварцевая ассоциация; в

составе гидротермально-метаморфогенных жил на периферии рудопроявления важным индикатором возможного присутствия золото-медно-порфирового оруденения является ферроаксинит, содержащий 1.0–2.4 % MgO.

Литература

1. Ozaki M. Chemical Composition and Occurrence of Axinite. Kumamoto J. Sci., Geol., 1972. Vol. 9. P. 1–34.
2. Dube B., Guha J. Factors Controlling the Occurrence of Ferro-Axinite within Archean Gold-Copper-Rich Quartz Veins: Cooke Mine, Chibougamau Area, Abitibi Greenstone Belt. Canadian Mineralogist, 1993. V. 31. P. 905–916.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖИЛЬНОМ И ПОРОДООБРАЗУЮЩЕМ КВАРЦЕ (ПО ДАННЫМ LA-ICP-MS)

Е. Н. Светова, С. А. Светов, А. В. Степанова, А. С. Парамонов

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

ensvetova@igkrc.ru

Кварц, являясь сквозным минералом земной коры, входит в состав магматических, осадочных, метаморфических пород, гидротермальных жил и других образований. Широкое распространение, уникальная полигенность и полихронность кварца обусловили возможность использования его в качестве модельного объекта для решения большого круга минералогических и геологических проблем, таких как типоморфизм и генетическая информативность минералов, корреляция геологических образований, геохимическая характеристика процессов магмо- и рудообразования [1–3 и др.]. Основой для таких исследований служат сведения о составе и содержании всегда присутствующих в кварце элементов-примесей, как изоморфно входящих в кристаллическую решетку кварца, так и рассеянных, связанных с ультрамелкими минеральными и газожидкими включениями.

Возможность прямого экспресс-определения низких содержаний большого набора примесных элементов в твердофазных природных объектах дает современный высокочувствительный метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией проб — LA-ICP-MS [4].

В работе приводятся новые данные о распределении редких и редкоземельных элементов в жильном и породообразующем кварце, позволившие провести геохимическую типизацию кварца из полигенетических мезоархейских и палеопротерозойских породных комплексов Центральной Карелии.

В основу исследований положены результаты изучения коллекции проб жильного и породообразующего кварца, представленного:

— кварцем хемогенного происхождения (из архейских хемогенных силицитов Ведлозерско-Сего-

зерского зеленокаменного пояса, Койкарской и Эльмусской структур);

— первично-магматическим кварцем из палеопротерозойских кварцевых порфиров Лехтинской структуры и мезоархейских порфировых лав андезидацитов Игноильской структуры;

— постмагматическим кварцем из миндалекаменных лав андезидацитов (Эльмусская, Семченская и Кумсинская структуры) палеопротерозойского возраста;

— кварцем из гидротермальных жил палеопротерозойского возраста (Эльмусская и Койкарская структуры);

— терригенно-метаморфическим кварцем из суперзрелых палеопротерозойских кварцитов Шокшинской структуры;

— кварцевыми гальками из палеопротерозойских (ятулийских) конгломератов Гирвасской структуры.

Изучение микроэлементного состава кварца выполнено в аналитической лаборатории Института геологии КарНЦ РАН на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES-2 фирмы Terhmo scientific с приставкой лазерной абляции UP-266 Macro фирмы New Wave research (лазер Nd:YAG, длина волны излучения 266 нм, энергия импульса — 0.133 мДж, скорость сканирования — 70 мкм/сек, частота повторения импульса 10 Гц, диаметр пятна абляции в эксперименте установлен 515 мкм). Расчет концентрации элементов производился методом внешней калибровки с использованием стандартного образца NIST 612. В ходе анализа выполнялось определение 40 рассеянных элементов. Пробоподготовка включала изготовление пластин из кварцевых образцов размером 1×0.5 см. Анализились визуально гомогенные, не имеющие минеральных включений участки пластин.

Для получения статистически достоверных результатов измерение концентраций элементов проводилось для каждой пробы в пяти точках.

По данным прецизионного LA-ICP-MS анализа, кварц всех изучаемых генетических групп содержит широкий набор элементов-примесей, таких как: Li, Be, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Sb, Ba, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U, REE. Отмечаются существенные вариации концентрации отдельных элементов в различных типах кварца: от значимых значений до нижнего предела чувствительности метода. Наиболее существенные отличия для кварца различного генезиса проявлены в содержаниях флюид-мобильных элементов (Be, Li, As), транзитных (Cu), высокозарядных (Sc, Y, Zr, Nb, Ti) и крупноионных литофильных элементов (Rb, Ba, Sr), что, несомненно, отражает специфические условия минералообразования. В бинарных системах Nb-Th, Zr-Ti, Eu-Ce, U-Th (рис. 1) фигуративные точки кварца хемогенно-

го, гидротермального и терригенно-метаморфогенного генезиса четко разделяются, концентрации элементов в данных генетических типах кварца отличаются в десятки раз. Минимальный уровень содержания легких РЗЭ (ниже хондритового уровня), Y, Ti характеризует гидротермальные и постмагматические гидротермальные системы (рис. 1, 2, в, д), при этом для спайдерграмм характерны «провалы» в трендах по Nd, Sm, Hf (концентрации этих элементов близки к нулю, то есть находятся ниже чувствительности прибора). Первично магматическому кварцу (из кварцевых порфиров риолитов и андезидацитов), соответствуют так же низкие содержания редких и редкоземельных элементов при слабо деплетированном типе распределения тяжелых РЗЭ (рис. 2, г). Для гидротермального жильного кварца при невысоком уровне концентрации редких и РЗЭ отмечен сложный характер их распределения с положительными аномалиями по Th, Sr, Sm, Hf, Tb и отрицательной по Ti (рис. 2, д).

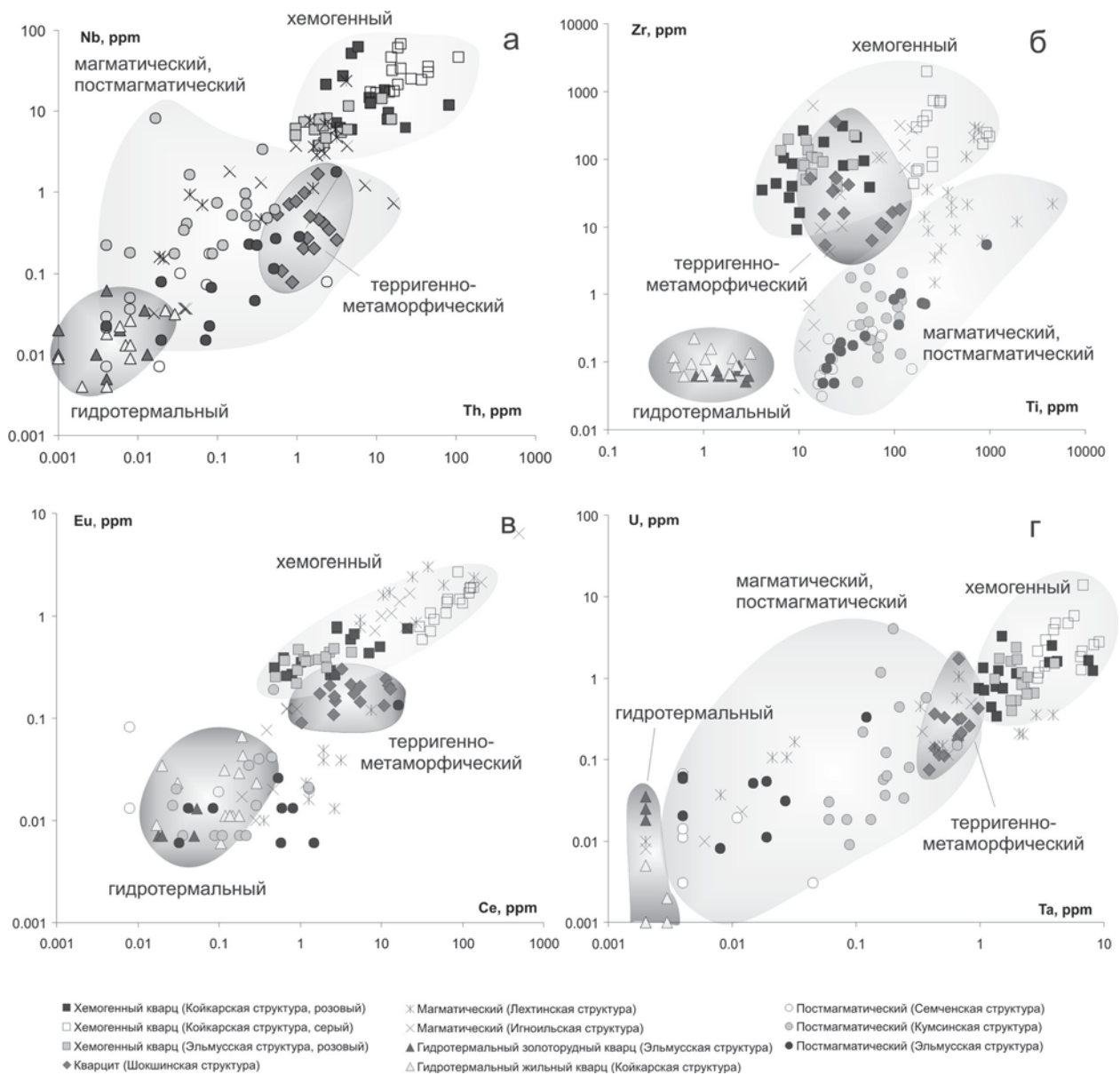


Рис. 1. Соотношение содержаний элементов-примесей в генетически различных типах кварца мезоархейских и палеопротерозойских комплексов Центральной Карелии

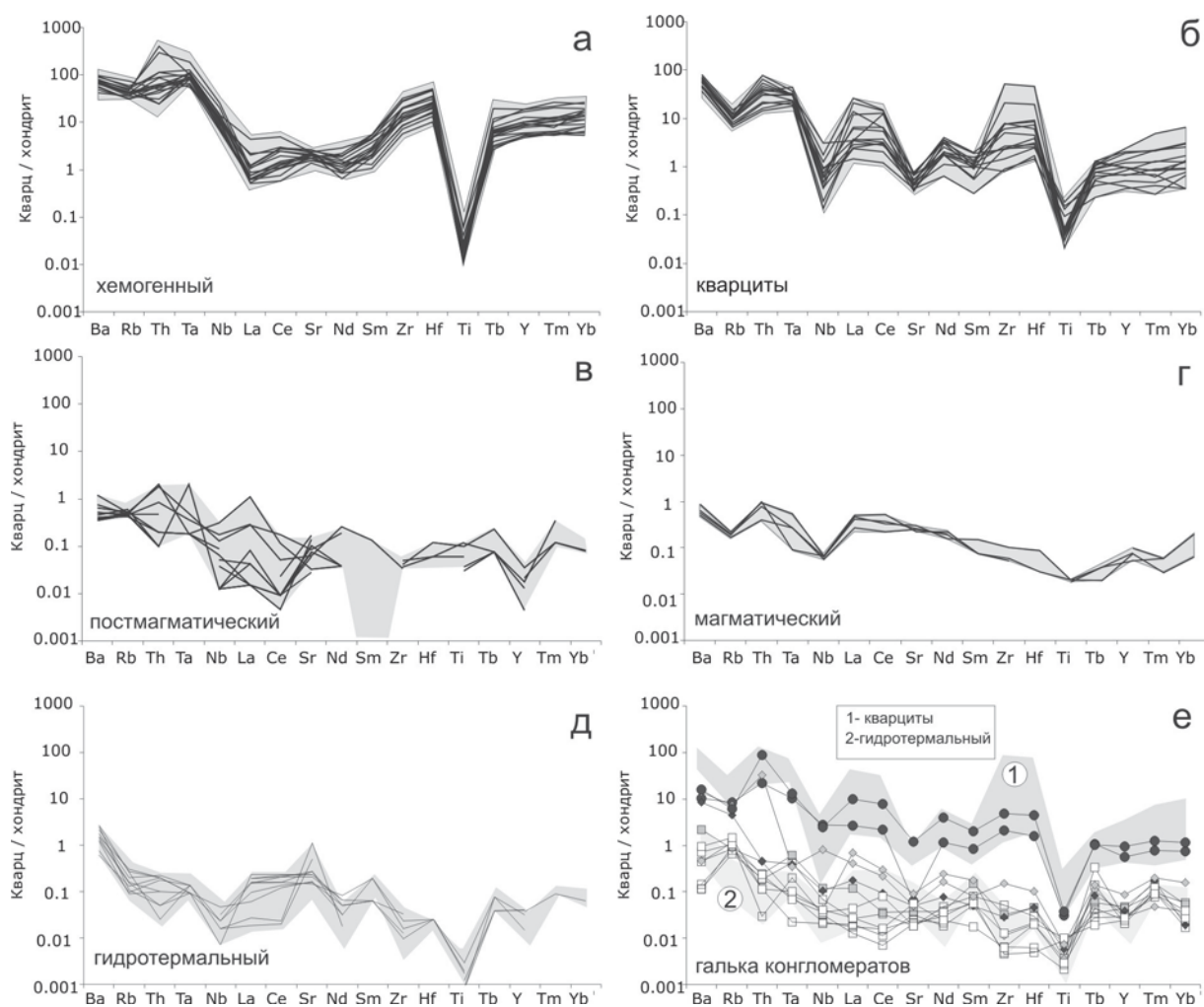


Рис. 2. Распределение редких и редкоземельных элементов в кварце мезозойских и палеопротерозойских породных комплексов Центральной Карелии. Содержания элементов нормированы к хондриту

Максимальные содержания большинства рассеянных элементов характеризуют кварц хемогенного и терригенно-метаморфогенного происхождения. Для терригенного кварца из суперзрелых кварцитов (Шокшинская структура) типичным является высокое содержание рассеянных элементов, значительная обогащенность кварца Ba, Th, La, Ce, Zr, Hf и тяжелыми РЗЭ. Детально изученные мезозойские прослои хемогенных силицитов Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса в разобленных структурах (Койкарской и Эльмусской) показали уникальную однородность химизма и полное совпадение как уровня содержания редких и редкоземельных элементов, так и наличие характерного Ti-минимума (рис. 2, а). Вместе с тем следует подчеркнуть, что различать данные типы кварца (хемогенный и терригенно-метаморфогенный) возможно по наличию значительного Ti- и менее выраженного La-минимумов в хемогенном и Ti, Nb, Sr, Rb- минимумов в терригенно-метаморфическом кварце (рис. 2, а, б). Кроме того, на мультиэлементных диаграммах четко видны различия в уровне концентраций редких, редкоземельных элементов в различных генетических типах кварца.

Таким образом, установленные закономерности распределения рассеянных элементов в кварце сви-

детельствуют не только о правомерности использования их для генетической классификации кварца, но и позволяют получить надежный инструмент для реконструкции его минерогенетической истории.

В качестве апробации предлагаемого подхода нами предпринята попытка установления генетического типа и источников сноса терригенного кварцевого материала, формировавшего толщу палеопротерозойских (ятулийских) кварцевых конгломератов (п. Гирвас, Центральная Карелия). С разных участков осадочной толщи (по латерали и по разрезу) были отобраны кварцевые гальки (15 проб), наиболее полно представляющие все существующие кварцевые разновидности обломков толщи (макроскопически различающиеся по степени прозрачности, цвету, количеству минеральных включений) и изучены в соответствии с вышеописанной методикой.

Результаты исследования показали, что геохимический состав кварца в гальках конгломератов неоднороден (рис. 2, е). Наблюдается значительный разброс в уровне концентрации Ba, Th, Rb, Sr, Ti, Zr, Ba и некоторых других элементов. Анализ трендов распределения рассеянных элементов в кварце галек и сравнение их с типовыми трендами кварца генетически разного типа позволяет выделить в составе гальки конгломератов две кварцевые разновидности, отве-

чающие терригенно-метаморфическому и гидротермальному происхождению. Данный вывод позволяет говорить о существовании различных источников обломочного материала в ятулийских кварцевых конгломератах и дает основание полагать, что поступление значительного объема кварца проходило в результате эрозии гидротермальных жил и кварцевых миндалекаменных пород андезитового ряда палеопротерозойского (сумийского) вулканического комплекса выведенного непосредственно в область эрозии. Дискуссионным является источник терригенно-метаморфического кварца в гальке конгломератов, что требует дополнительного изучения.

Таким образом, проведенные исследования геохимического состава кварца методом LA-ICP-MS позволяют проводить его геохимическую классификацию, подтверждая представление о наследовании кварцем химических особенностей среды минералообразования. Данные о содержании элементов-при-

месей в кварце могут быть использованы для реконструкции его генетической истории, а в случае изучения осадочных породных комплексов позволяют диагностировать источники сноса материала.

Литература

1. Павлишин В. И. Типоморфизм кварца, слюды и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наукова Думка, 1983. 233 с.
2. Юргенсон Г. А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984. 149 с.
3. Ляхович Т. Т. Геохимические особенности кварца гранитоидов корового и мантийного происхождения // Геохимия, 1991. № 2. С. 288—291.
4. Адамович Н. Н., Палесский С. В., Вотяков С. Л. Метод LA-ICP-MS в минералого-геохимических исследованиях: методические аспекты // Магматизм и метаморфизм в истории Земли: Тезисы докладов совещания. Екатеринбург. 2010. Т. 1. С. 32—33.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЗОЛОТОРУДНЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ НИЯХОЙСКОЙ ПЛОЩАДИ, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Ю. С. Симакова, Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

sokerina@geo.komisc.ru

Манитаньрдский рудный район характеризуется наличием ряда медно-серебряно-золоторудных проявлений. На этой территории известны россыпные проявления золота. Широкое развитие получили также линейные, редко (в виде фрагментов) площадные коры выветривания. В 2008 году Северной партией в составе «ЗАО Голд Минералс» на участке Двойной (траншея Т-17) и на рудопроявлении Нияхойское-2 (траншея Т-19), входящих в состав Манитаньрдского рудного района, были вскрыты коры выветривания, связанные с разломами СВ простирания. Нами были изучены глины, обнаруженные в данных траншеях, а также флюидные включения в кварце и кальците из многочисленных хлорит-кварц-кальцит-эпидотовых жил, секущих вмещающие породы.

Результаты исследования глинистых минералов. Траншея Т-17 пройдена по седловине водораздела правого борта руч. Извилистого по метаэффузивам основного состава бедамельской серии и желтовато-коричневой глине. Был изучен минералогический состав профиля коры выветривания сверху вниз по всему разрезу. Исходные породы имеют преимущественно хлоритовый состав. Преобладающим минералом глинистой фракции является железистый триоктаэдрический хлорит, довольно хорошо окристаллизованный. Кроме того, в ней присутствует некоторое количество диоктаэдрической слюды с несколько пониженными значениями d/n (серицита) и полевого шпата (альбита). Количество слюды в глинистой фракции также несколько уменьшается к ниж-

ней части разреза. В некоторых образцах (преимущественно в средней части разреза) уверенно диагностируется пиррофиллит, рентгеновские рефлексы которого при прокаливании образца становятся более интенсивными. Кроме этих фаз в образцах глинистой фракции обнаружено незначительное количество смешанослойных минералов хлорит-иллитового состава ($c/d/n \sim 22-24 \text{ \AA}$), образующихся при изменении исходных минералов. На дифрактограммах практически всех образцов присутствуют диффузные рефлексы слабоокристаллизованного гетита, наблюдается сильно повышенный фон, что говорит также о значительном количестве рентгеноаморфных оксидов и гидроксидов железа, содержание которых достигает 44%. По данным РФКА в образцах глинистой фракции отмечаются примеси Cu, Cr, Ni, As $\sim 0.05-0.35\%$.

С целью изучения линейной коры выветривания на рудопроявлении Нияхойском-2 была пройдена траншея Т-19, вскрывающая зону катаклазированных, милонитизированных пород енганепэйской свиты (туфопесчаниов, туфоалевролитов), кварцево-сульфидных золотоносных жил и измененных пропилитизацией пород, вмещающих эти жилы. Сместители разломов сложены лентовидно вытянутыми полосами пластичных глин желтого и лимонно-желтого цветов, иногда с рыжими пятнами или абсолютных черных глин.

Состав черных глин гидрослюдистый с преобладанием диоктаэдрической слюды — мусковита и парагонита, слюдистого минерала с межплоскостным рассто-

анием $d_{001} \sim 9.6 \text{ \AA}$. В межслоевые позиции парагонита в этом образце кроме натрия входит также барий. Желтая глина имеет мусковит-хлоритовый состав, в ней в соизмеримом количестве присутствуют слюда и Fe–Mg хлорит. Так же как и в черной глине, здесь обнаружены парагонит в несколько большем количестве и кварц, содержание которого незначительно. То есть черная глина сложена слюдяным материалом, желтая — хлоритом и слюдой. Подобные различия в фазовом составе глин обусловлены разным субстратом измененных пород, а также климатическим контролем образования глинистых минералов. В арктическом климате практически не образуются разбухающие слоистые силикаты. Форма дифракционных максимумов также свидетельствует об отсутствии структурных изменений в исходных слоистых силикатах. Тем не менее в зоне окисления около кварцевой жилы нами была обнаружена прослойка глины, состоящая преимущественно из смектита и смешанослойных разбухающих слабоупорядоченных фаз, образовавшихся в результате деградации исходных слоистых силикатов — хлорита и мусковита. Наличие смектита и других разбухающих фаз было вызвано особыми условиями преобразования исходных пород и связано, вероятно, с гидротермальным воздействием на них.

В дезинтегрированных сланцах преобладает кварц, слоистые силикаты представлены мусковитом, парагонитом и Fe–Mg хлоритом, в небольшом количестве отмечен пиррофиллит. По форме частиц слоистых силикатов можно судить о значительном механическом воздействии на минералы (дизинтеграции). Парагонит, отмеченный как в глинах коры выветривания, так и в исходных дезинтегрированных породах, является первичным минералом.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в глинах и дезинтегрированных сланцах рудопроявления Нияхойское-2 рассеяны микрокристаллы рутила и монацита, присутствуют единичные зерна апатита, киновари, циркона, ксенотима. Монацит имеет Ce-Nd-Th и La-Ce-Nd состав. Немногочисленные марганецсодержащие образования являются вторичными и наблюдаются в виде пленок, вероятно, биогенного происхождения. Микроструктуры этих пленок похожи на скопления фоссиллизированных бактерий размером в несколько сотен нанометров, иногда встречаются в виде различно-ориентированных изогнутых пластинок.

Присутствие в продуктах выветривания неизменных и слабо измененных хлорита, слюд, альбита, сульфидов и золота свидетельствует об их гипергенной незрелости и об отсутствии полного профиля палеогеновой (каолинитовой) коры выветривания. Глинистые минералы подверглись незначительному структурному изменению с образованием небольшого количества смешанослойных образований. Из этого можно сделать вывод о том, что исследованные нами образования являются глинисто-дресвяно-щебнистым элювием исходных пород, не претерпевших существенных химических изменений, т. е. наблюдается только начальная стадия формирования коры выветривания, представленная зоной дезинтеграции и окисления. Появление разбухающих слоистых силикатов было вызвано особыми условиями преобразования исходных пород, сложившимися при гидротермальном воздействии на них.

Результаты термобарогеохимических исследований. Как уже было отмечено выше, на Нияхойской площади в рудных зонах часто встречаются кварцевые

Таблица 1

Результаты термобарогеохимических исследований флюидных включений

	Объем газовой фазы, об. %	Интервал t гом. °C	Соленость, вес. %	T эвт, °C	Давление, бар	Тип включений	Предполагаемые водно-солевые системы
Канавы № 17							
Жильный кварц	5—30	<u>275–360</u> 5	<u>14–16*</u> 3	-35–-38	40—200	Первичные	хлорид магния и натрия
			<u>12–13*</u> 2	-35–-38	—	Вторичные	хлорид магния и натрия
Кристаллы горного хрусталя	5—30	<u>227–325</u> 6	<u>11**</u> 1	-23	20—90	Первичные	хлорид натрия
			<u>8*–9**</u> 2	-23 -35–-38	—	Вторичные	хлорид натрия и магния
Кальцит	5—15	<u>120–230</u> 11	<u>~13*</u> 4	-35–-38	5—30	Первичные	хлорид магния и натрия
	-	-	<u>12</u> 1	-35–-38	—	Вторичные	хлорид магния и натрия
Канавы № 19							
Жильный кварц	20—50	<u>253–380</u> 5	<u>21***</u> 1	-49	40—180	Первичные	хлорид кальция и натрия
	5—10	<u>115–133</u> 15	<u>20–23***</u> 3	-49–-55	3—4	Вторичные	хлорид кальция и натрия
			<u>21***</u> 1	-49	-	Вторичные	хлорид кальция и натрия

* — в пересчете на MgCl_2 экв., ** — в пересчете на NaCl экв., *** — в пересчете на CaCl_2 экв.

жилы. Главными минералами в составе жил являются хлорит, кварц, кальцит, эпидот. В занорышах иногда встречаются кристаллы горного хрусталя. Нами были изучены газово-жидкие включения в кварце и кальците. Полученные данные приведены в табл. 1. Установлено, что образование жильного кварца в рудных и безрудных зонах происходило при температурах 250—380 °С, давление в минералообразующей среде не превышало 200 бар. Кварц подвергался значительным наложенным процессам, о чем свидетельствует большое количество вторичных водных включений. Соленость и солевой состав включений в минералах из пород, вскрытых траншеями Т-17 и Т-19, различны, что связано, вероятное всего, с составом вмещающих пород и этапом гидротермального процесса.

Методом газовой хроматографии проанализирован газовый состав включений. Установлено, что включения состоят преимущественно из воды (около 99 мас. %). Газы содержатся в незначительных количествах. Среди них первым по значимости является углекислый газ (0.57 мас. %), остальные содержатся в резко подчиненных количествах (табл. 2).

Таблица 2

Состав газов во включениях, мкг/г

№ обр.	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
Траншея 17					
СН-133	0.20	0.93	0.25	7.57	1169
СН-155	0.21	0.16	0.22	3.70	798
Среднее, %	0.02	0.06	0.02	0.57	99.33
Траншея 19					
СН-142	0.14	0.85	0.21	7.50	1177
СН-143	0.42	0.62	0.28	9.70	2049
СН-149	0.30	0.55	0.30	11.17	1762
СН-153	0.18	0.42	0.11	9.42	1374
Среднее, %	0.02	0.04	0.01	0.59	99.34

Работа выполнена при поддержке программ ОНЗ РАН № 2 (09-Т-5-1015, СО 09-С-5-1022, Президиума РАН 09-П-5-1022 и НШ-7198.2010.5.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ВЕРХОВЬЕВ РЕКИ КОЖИМЬЮ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина, С. И. Исаенко

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

Участок Кожимью расположен на водоразделе и склонах между широтными отрезками долины р. Кожимью и руч. Верх. Кожимвож. В пределах описываемого участка обнаружены многочисленные точки пиритовой, пирит-халькопиритовой, галенит-халькопиритовой и халькопирит-борнит-халькозиновой минерализации. Полисульфидное оруденение приурочено к невыдержанным по простиранию хлорит-кальцит-кварцевым жилам и прожилкам, мощностью от первых миллиметров до полуметра, и зонам околосильных изменений в хлорит-серицит-кварцевых сланцах нижней подсвиты саблегорской свиты. Основными минералами кварцевых жил являются: кварц, кальцит, хлорит, гидрослюда; второстепенными: пирит, халькопирит, халькозин, борнит, малахит, азурит, хризоколла, галенит, церуссит, агрегаты лейкоксена, лимонита, эпидот, магнетит, гематит, амфибол. В аксессуарных количествах обнаружены самородное золото, апатит, шеелит, торит, циркон. Микрондовым анализом выявлены также: в кварце — *Vi*-содержащий моттрамит, планхейт; в халькозин-борнитовых агрегатах — кавацулит, эмпрессит, петцит. Распределение оруденения в кварцевых и кальцит-кварцевых жилах неравномерно-вкрапленное, вкрапленно-прожилковое и гнездовое. Суммарное количество сульфидов в жилах не

превышает 2—3 об. %. Кварцевые жилы с полисульфидным оруденением приурочены к тектоническим зонам северо-западной и субширотной ориентировки, перспективными в региональном плане на Au, Ag, Cu, Pb и W [1].

На изученной территории наблюдаются кварцевые жилы, имеющие сложный минеральный состав. Для определения условий минералообразования нами изучены газово-жидкие включения в кварце и кальците. Установлено, что в составе жил встречается кварц двух генерации. Наиболее ранней генерацией является крупнозернистый кварц. Большая часть кварцевых жил сложена именно этой разновидностью кварца. Вторая генерация представлена мелкозернистым кварцем. Она наблюдается значительно реже. Чаще всего мелкозернистым кварцем выполнены трещины в крупнозернистом кварце. Реже встречаются отдельные жильные тела, полностью сложенные мелкозернистым кварцем и сопутствующими минералами. По наблюдению взаимоотношений кварцевой и сульфидной минерализации в шлифах можно предположить, что образование сульфидной и связанной с ней золоторудной минерализации происходило одновременно с образованием мелкозернистого кварца.

Для крупнозернистого кварца характерны первичные и вторичные включения. В процессе нагревания

образцов этой разновидности кварца вскрытие газо-жидких включений нередко происходит до начала полной гомогенизации, что может свидетельствовать о высоком давлении внутри вакуоли. Кроме того, для этой генерации кварца характерно наличие большого количества однофазовых газовых включений, что свидетельствует о довольно длительной пневматолитовой стадии минералообразования. Иногда встречаются включения гетерогенного захвата. В составе включений методом криометрии диагностированы соли хлоридов натрия, калия и магния. Часто наблюдаются трехфазовые включения, в которых третья фаза представлена минералом-узником (кальцитом).

Для мелкозернистого кварца характерно незначительно количество первичных включений. Обычно это двухфазовые газо-жидкие включения, иногда присутствует третья фаза, представленная минералом-узником (кальцитом). Часто в кварце наблюдаются однофазовые включения кальцита кубической формы.

В связи с тем, что пластины кальцита оказались малопрозрачными, нам удалось изучить только одно двухфазовое включение, с объемом газовой фазы 5—10 об. % и температурой гомогенизации равной 243 °С. Включение имеет неправильную форму, его размер равен 8 мкм.

Анализ данных по температуре гомогенизации и частоте встречаемости позволил установить, что для крупнозернистого кварца характерно полимодальное распределение температур гомогенизации (рис. 1), что, вероятнее всего, свидетельствует о многоэтапном

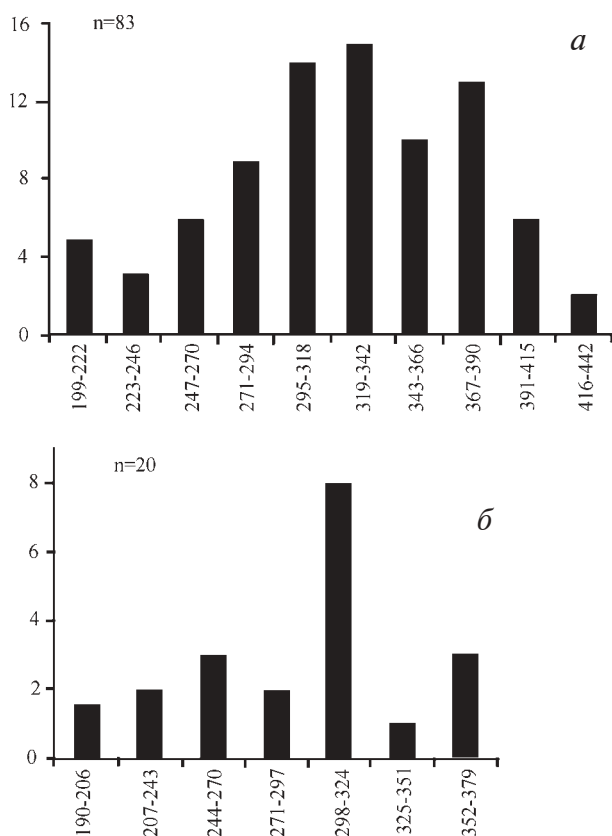


Рис. 1. Гистограмма зависимости температуры гомогенизации от частоты встречаемости: для крупнозернистого кварца (а); для мелкозернистого кварца (б)

характере гидротермального цикла с проявлением наложенных процессов. Основное минералообразование происходило при температуре 270—390 °С. Для мелкозернистого кварца характерно одномодальное распределение температур гомогенизации, с ярко выраженным одним пиком. По диаграмме распределения можно сказать, что мелкозернистый кварц и связанная с ним рудная минерализация образовались в основном при температуре 298—324 °С.

Газовый состав минералообразующих растворов.

По данным газовой хроматографии включения преимущественно состоят из воды (более чем на 95 мас. %). Относительные содержания газов в крупнозернистом и мелкозернистом кварце отличаются друг от друга. Для крупнозернистого (допродуктивного) кварца характерно повышенное содержание азота (рис. 2). Азот, как известно, часто встречается в составе золоторудных кварцевых жил и в самородном золоте. В нашем случае в крупнозернистом кварце его содержание изменяется от 0.49 до 3.45 мкг/г, в среднем составляя 1.55 мкг/г. Стоит отметить, что в этой генерации кварца часто встречаются одно-двухфазовые включения, в которых, по данным рамановской спектроскопии, в качестве газовой компоненты содержится исключительно азот (рис. 3). Такой газовый состав характерен чаще для первичных и первично-вторичных флюидных включений. На основании этого можно сказать, что формирование крупнозернистого кварца происходило при активном участии флюидов, обогащенных азотом. Большое количество азота во включениях, присутствие включений, полностью состоящих из него, температуры минералообразования и приуроченность жил к гранитоидному массиву, косвенно свидетельствуют о глубинном, возможно, мантийном происхождении азота. В меньших количествах в крупнозернистом кварце присутствует углекислый газ. Его содержание изменяется от 0.83 до 1.80 мкг/г и в среднем составляет 1.32 мкг/г. При изучении индивидуальных включений методом рамановской спектроскопии установлено, что углекислый газ в большей степени характерен для вторичных включений, но иногда встречается в первичных и первично-вторичных. Остальные газы содержатся в резко подчиненных количествах. Среднее содержание метана — 0.03 мкг/г, окиси углерода — 0.05 мкг/г.

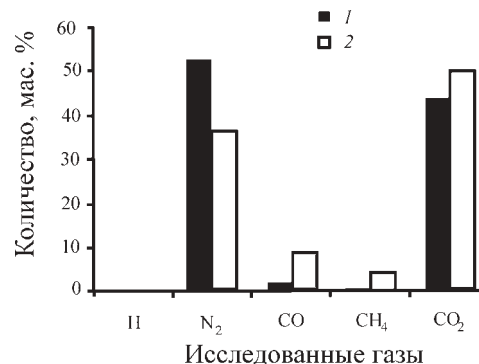


Рис. 2. Состав газов во включениях по данным хроматографии: 1 — крупнозернистый кварц; 2 — мелкозернистый кварц

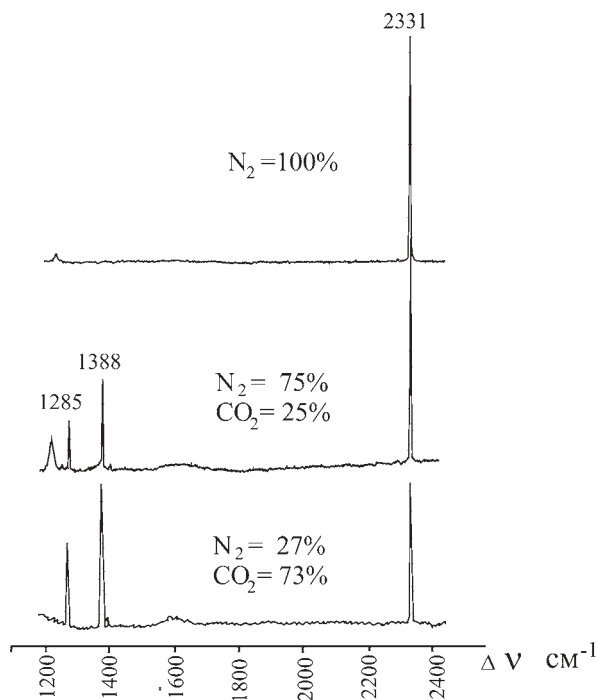


Рис. 3. Состав индивидуальных включений от азотных до преимущественно углекислотных (по данным Рамановской спектроскопии)

Для мелкозернистого (рудного) кварца характерно повышенное содержание углекислого газа, составляющее в среднем 1.4 мкг/г. В составе включений в кварце этой генерации азот является вторым по значимости газом при среднем его содержании 1.02 мкг/г. Остальные газы содержатся в резко подчиненных количествах. Среднее содержание метана 0.13 мкг/г, окиси углерода — 0.25 мкг/г. При изучении газового состава отдельных включений в кварце методом рамановской спектроскопии установлено, что все включения содержат в своем составе преимущественно углекислый газ и в меньших количествах азот. Чисто углекислотные включения нами не наблюдались.

Авторы благодарят В. А. Жаркова, М. Ю. Сокерина за предоставленный материал. Работа выполнена при поддержке программ ОНЗ РАН № 2 (09-Т-5-1015), СО 09-С-5-1022, НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Кокшаров А. А., Сокерин М. Ю., Сокерина Н. В. и др. Минералогия и геохимия золото-кварцевой минерализации верховьев р. Кожимью (Северный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 8. С. 5—10.

БЁМИТ В БОКСИТАХ И КАРБОНАТНЫХ БОКСИТОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО БОКСИТОВОГО РУДНИКА

Е. И. Сорока, А. Л. Анфимов, С. П. Главатских, Л. В. Леонова

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

soroka@igg.uran.ru

Бёмит — типичный минерал палеозойских бокситов. В бокситах Североуральского бокситового рудника (СУБРа) совместно с бёмитом могут присутствовать диаспор, гиббсит, гидроокислы железа, глинистые минералы.

По данным [1, 2], в перекрывающих бокситы темно-серых известняках и мергелях карпинского горизонта Новокальинского месторождения (СУБР) присутствует бёмит, содержания которого в семи пробах составили 2.5—5 об. %, в двух пробах (07-1 и 07-8) — до 10—20 об. %.

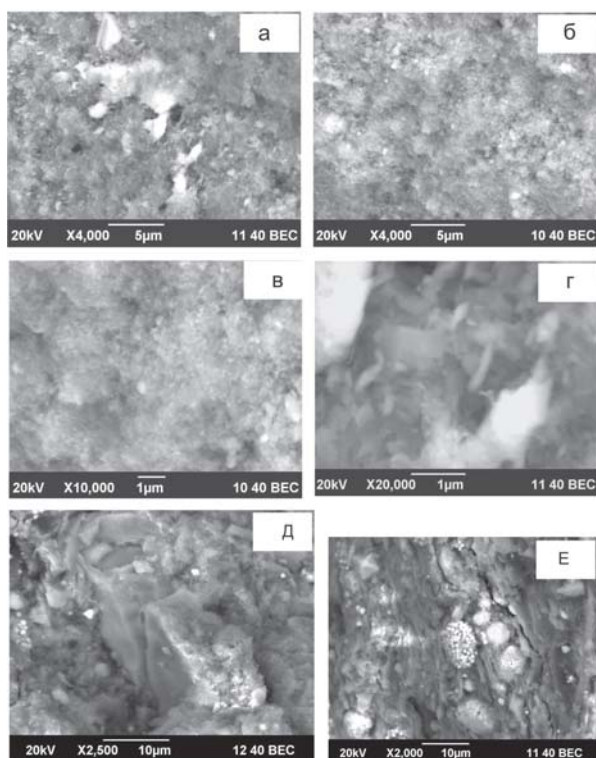
Бёмит представляет начальный продукт раскристаллизации смеси алюмо-кремнетитановых гелей. Приблизительная формула бёмита $AlO(OH)$ [5]. Минерал имеет ромбическую симметрию и относится к пространственной группе *Amam*. Структура состоит из двойных слоев кислородных октаэдров, в центре которых расположены атомы алюминия. Слои сложены цепями октаэдров, период повторяемости которых определяет параметр *a* элементарной ячейки. В структуре бёмита присутствуют атомы кислорода двух типов: 1) располагающиеся в середине слоев, разделяемых 4-я октаэдрами; 2) наружные атомы, разде-

ляемые 2-я октаэдрами [5]. Наружные атомы кислорода связаны водородной связью с 2-я аналогичными атомами в соседнем слое. Спайность бёмита по (010) вызвана слабостью водородных связей, соединяющих слои октаэдров.

Бёмит имеет более низкие, чем диаспор, и более высокие, чем гиббсит, показатели преломления, а также более низкое, чем у диаспора, двупреломление. Однако в природе бёмит настолько тонкодисперсен, что для его диагностики оптические методы имеют ограниченное значение. Он встречается почти исключительно в виде скрытокристаллических разностей кристаллов размером до 1 мкм. По данным [4], в Южно-Тиманских каменноугольных бокситах наряду с преобладающим скрытокристаллическим бёмитом встречаются кристаллы до 20 мкм, заполняющие поры и трещины. Аутигенные кристаллы имеют бочкообразную форму или форму ромбоэдра [3].

В нашей практике мы имели дело с образцами боксита, сложенного исключительно скрытокристаллическим бёмитом, который определялся рентгеновским методом. Рентгеноструктурные исследования образцов были выполнены на рентгеновском дифрактометре

XRD-7000 (Shimadzu) в лаборатории ФХМИ Института геологии и геохимии УрО РАН. На дифрактограммах образцов красного немаркого боксита и надрудных известняков хорошо выражены характерные для бёмита пики базального отражения: 6.11; 3.16; 2.35; 1.86 Å (оператор О. Л. Галахова). Дополнительные исследования образцов немаркого бёмитового боксита и карбонатных бёмитсодержащих пород были выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) (оператор С. П. Главатских) в лаборатории ФХМИ Института геологии и геохимии УрО РАН. На электронном снимке с увеличением $\times 4000$ видна хлопьевидная поверхность образца боксита, состоящая из тонких табличатых кристаллов бёмита (см. рисунок, а). В этом же образце при съемке с увеличением $\times 4000$, $\times 10000$, $\times 20000$ на поверхности видны и шарообразные образования, которые, как мы предполагаем, являются агрегатами пластинчатых кристаллов бёмита (см. рисунок, б, в, г). Скопления кристаллов бёмита в образцах 07-1 и 07-8 надрудных карбонатных пород расположены в основной массе в промежутках между обломками известняков или органического детрита (см. рисунок, д, е) и связаны со скоп-



Электроннографические снимки поверхности образца бёмитового боксита (месторождение Красная Шапочка, Северный Урал) и известняков надрудной толщи Новокальинского м-я (СУБР): а — при увеличении 4000; б — шарообразные образования на поверхности образца, увеличение 4000; в — то же — увеличение 10000; г — тонкие пластинки в агрегатах — увеличение 20000; д — мелкие (до 1 мкм) ромбоэдрические кристаллы бёмита в насыщенном рассеянном органическом веществом известняке (темное) надрудной толщи, в правой части снимка два крупных кристалла кальцита (серые), обр. 07-1- увеличение 2500; е — ромбоэдрические кристаллы бёмита в насыщенном рассеянном органическом веществом известняке (темное) надрудной толщи, видны скопления кристаллов мелкого фрамбоидального пирита (белые), обр. 07-8 — увеличение 2000

лением рассеянного органического вещества. Они не выполняют трещины и не замещают карбонатное вещество, как это имеет место в подстилающих бокситовые залежи известняках, где широко развита, так называемая «бокситовая брекчия», образовавшаяся за счет вторичных процессов растворения и перетотложения боксита, следовательно, бёмит в обр. 07-1 и 07-8 надрудной толщи имеет первично осадочное происхождение.

По данным экспериментальных исследований [7], розетковидные агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из отдельных пластинок бёмита, могут быть получены из раствора с высокой концентрацией алюминия (0.8 М $AlCl_3$). Нужно отметить, что в настоящее время в области нанотехнологий большое распространение получило выращивание поверхностных наноагрегатов бёмита и γ -глинозема, который образуется после прокалывания гидротермально выращенных кристаллов бёмита и сохраняет такие его свойства как высокую анизотропию и адсорбционную способность.

Судя по наличию в бокситах СУБРа органических веществ — конденсированной ароматики, не исключено гидротермальное воздействие на бокситы с температурами 350—400° С в стадии литогенеза [6]. Вероятно, в это время и сформировалась подрудная брекчия.

Таким образом, не только в самих бокситах, но и в надрудных мергелях и известняках нескольких месторождений бокситов Северного Урала присутствует бёмит в виде тонкодисперсных ромбовидных кристаллов. Местами скрытокристаллический бёмит слагает небольшие изолированные участки в основной некарбонатной массе. В подрудных известняках, наоборот, наблюдаются сообщающиеся друг с другом трещины и полости, выполненные карбонатизированным бокситом, заместившим карбонатные породы в результате гидротермальных процессов, имевших место на стадии литогенеза.

Литература

1. Анфимов А. Л. Морские бокситы СУБРа // Актуальные вопросы литологии: Материалы 8 Уральского литологического совещания. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2009. С. 21—23.
2. Анфимов А. Л. Литолого-фациальные особенности мергелей и известняков кровли залежей бокситов Североуральского района // Ежегодник-2009: Тр. ИГГ УрО РАН, 2010. Вып. 157. С. 62—66.
3. Бардоши Д. Карстовые бокситы. М: Мир, 1981. 450 с.
4. Гуляницкий Ю. А. Бокситовые и высокоглиноземистые глины и минералогия пород Южного Тиммана // Изв. АН СССР, Сер. геол. 1969. № 4. С. 95—105.
5. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. М: Мир, 1966. 405 с.
6. Одицова Т. А., Бачурин Б. А. Органическое вещество бокситоносных формаций Северного Урала // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. Пермь: Перм. Ун-т, 2007. С. 349—356.
7. Mahyar Mazloumi et al. Boehmite nanopetals self assembled to form rosette-like nanostructures // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 4184—4186.

МИНЕРАЛЫ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА НА СКАЛЬНОМ УЧАСТКЕ САУРИПЕЙСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

В. Д. Тихомирова, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

valentikh@geo.komisc.ru

Саурипейское рудопроявление находится на западном крыле Оченырдского антиклинория. Оно приурочено к одноименной синклинали структуре — Саурипейской синклинали, сложенной нижнеордовикскими отложениями [5]. Ядро складки выполнено сероцветными песчаниками и алевролитами малопайпудынской свиты, крылья — пестроцветными и красноцветными песчаниками усинской свиты. Ось складки имеет северо-восточное простирание с постепенным разворотом на северо-запад. Падение пород в западном крыле 30—50°, в восточном — более крутое (70—90°) до опрокинутого. Структура осложнена серией более мелких складок и разрывных нарушений. Нарушения имеют преимущественно крутые (75—90°) плоскости сместителей и относятся к типу крутых взбросов.

Участок Скальный отличается от других рудных выходов своим положением, морфологией и цветом рудоносных пород и несколько отличающейся минерализацией. Меденосный горизонт представлен серией рудных и безрудных линз, выходящих на поверхность в стенке кара на высоте 800—900 м. Он прослежен среди осыпи на участке примерно в 100 м. Медное оруденение содержат светлые песчаники зеленовато-серого, зеленовато-белого и желтовато-белого цвета. Цветом вмещающих пород в первую очередь этот участок отличается от других. Песчаники кварцевые с примесью полевых шпатов, местами карбонатсодержащие. Главные рудные минералы идентичны на всем рудопроявлении: минералы группы халькозина, борнит, халькопирит, пирит, галенит. На Скальном участке разнообразнее представлены акцессорные минералы и вторичная минерализация. По данным минералогического анализа в пробах установлены хромшпинелиды, циркон, турмалин, реже встречаются ильменит, рутил, анатаз, лейкоксен. Под микроскопом определяются мусковит и калиевый полевой шпат, а также, акцессорные — ксенотим, монацит, барит, титанит, на микронном уровне выявлены многочисленные включения золота, соединений серебра, единичные находки платины и таких элементов как висмут, вольфрам и, соединение свинца с висмутом. Песчаники этого участка имеют высокую пористость, видимо, выщелачиванию подверглись их цемент, а также первичные сульфиды, поэтому в рудах много кислородсодержащих минералов меди, а в аншлифах часто наблюдаются замещения одних минералов другими и не стехиометрические соотношения элементов в составе минералов. Из вторичных минералов в рудах встречаются малахит, азурит, брошантит, лангит, водосодержащие силикаты меди типа хризоколлы и фосфаты: либетенит и корнетит.

Вследствие необычного на фоне других участков вида и минерального состава Скального участка пред-

принимаются попытки путем исследования разных минералов и групп минералов сделать выводы о происхождении руд и о процессах, приведших к формированию данной минерализации [7, 8]. Оксиды железа и титана в том или ином количестве встречаются на всех объектах формации медистых песчаников на севере Урала. Обычно это акцессорные минералы и встречаются в небольших количествах. В данном объекте с его сильно измененными рудами эти минералы попали в сферу изучения.

Ильменит отмечается в минералогических пробах, где он встречается в виде изометричных зерен, на которых иногда видны отдельные грани (рис. 1). Под электронным микроскопом наблюдаются неправильной формы выделения ильменита в кварце или в кварц-слюдяном агрегате. Отмечается ильменит с продуктами распада твердого раствора гематита. Хотя, структуры распада, так характерные для этой пары минералов, проявляются здесь не очень четко (рис. 2).

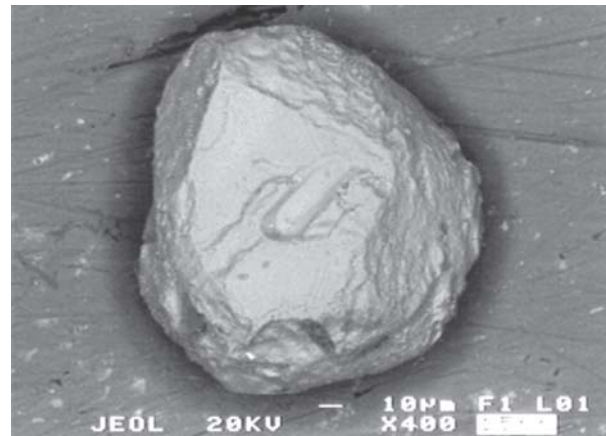


Рис. 1. Зерно ильменита с фрагментом грани. РЭМ-изображение во вторичных электронах



Рис. 2. Выделение гематит-ильменитового агрегата в кварц-слюдяной породе. РЭМ-изображение в упругоотраженных электронах

Состав ильменита, полученный с помощью электронного микроскопа, приведен в табл. 1. Наблюдается несколько повышенное содержание железа и соответственно пониженное – титана. Возможно, что излишек железа связан с примесью гематита, который в виде продуктов распада твердого раствора присутствует в ильмените. Из примесей постоянно присутствует марганец, изоморфно замещающий железо, а также ванадий, содержание которого достигает 0.7 %. Из опубликованных материалов [1, 2, 6] следует, что Mn, V, Cr, Co концентрируются в ильмените основных пород, тогда как Mg характерен для ильменитов из кимберлитов, а Nb и Ta содержат ильмениты гранитов. Таким образом, полученные нами данные по химизму ильменита свидетельствуют о его связи с основными породами, а возможно, просто с глубинными процессами, поставляющими соответствующие компоненты. И. И. Голубева с соавторами [3], говоря о повышенной железистости ильменита Харбейского комплекса, объясняет этот факт высокой температурой образования, при которой происходит распад твердых растворов $TiO_2 - Fe_2O_3$ и выделение гематита. И хотя к данному моменту у нас есть только единичные наблюдения структур распада, можно предположить, что образование ильменита происходило из растворов значительной температуры, при снижении которой происходило образование двух фаз: гематита и ильменита.

Рутил, анатаз и лейкоксен – эти формы двуокиси титана встречаются в заметном количестве в рудах. Лейкоксен в виде зерен овальной формы с тонкозернистым строением агрегатов встречается как в измененном, так и в неизменном песчанике. С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния нам удалось установить, что тонкозернистый агрегат лейкоксена сложен титанитом, по которому развиваются кристаллики анатаза.

Другие формы TiO_2 тесно связаны с минерализацией. В некоторых случаях мы наблюдали прожилки рутила вместе с медными и редкоземельными минералами пересекающие кварц-сланцевую породу. Порой сульфиды меди образуют сращения с рутилом (рис. 3). Часто встречаются тесные сращения рутила с монацитом (рис. 3). Также удалось наблюдать рутил в прожилках не только с монацитом, но и с алланитом.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния нами установлено, что в рудах встречаются две формы двуокиси титана: рутил и анатаз. Ранее считалось, что анатаз является низкотемпературной формой. Экспериментальные исследования показали, что

при температурах 350–800 °С возможно появление всех трех известных [4] полиморфных модификаций двуокиси титана – рутила, анатаза и брукита, а формы определяются наличием определенных стабилизирующих примесей. В силу этого рутил как наименее зависимая от примесей форма распространена шире, затем следует анатаз, поскольку примеси, стабилизирующие его структуру, более многообразны. Разделить эти два минерала под электронным микроскопом не представляется пока возможным, поэтому мы называем форму TiO_2 , наблюдаемую в рудах, рутилом условно. Состав минералов приведен в табл. 2.

В таблице приведены данные по минералам двуокиси титана, которые содержат примеси, часть из проанализированных объектов примесей не содержат. Представляется возможным, что эти минералы образовались разными путями: одни при изменении

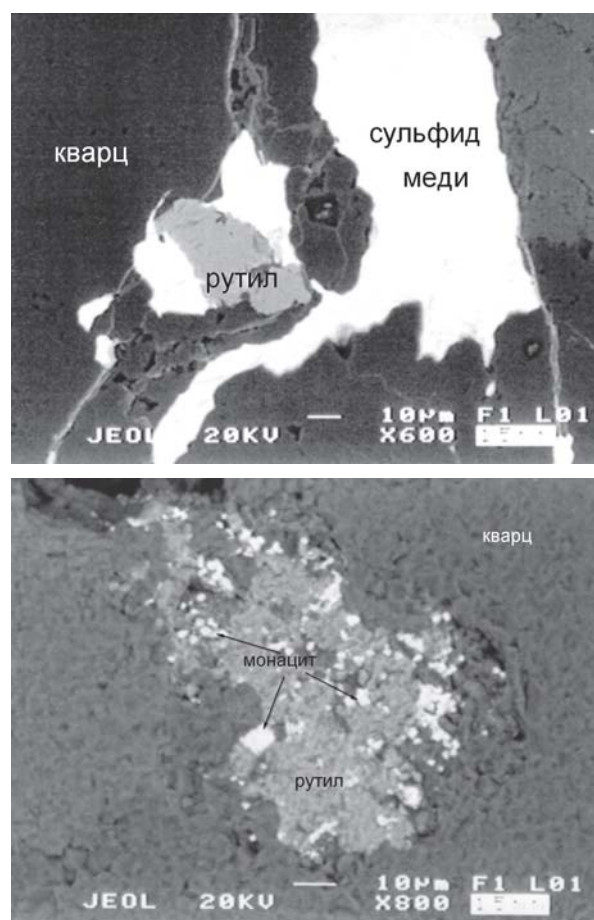


Рис. 3. Взаимоотношения рутила с сульфидами меди и монацитом. РЭМ-изображение в упругоотраженных электронах

Таблица 1

Химический состав (мас. %) ильменита

	TiO_2	Fe_2O_3	V_2O_5	MnO	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	42.41	56.32	0.72	0.55	100	$Fe_1(Ti_{0.89}Fe_{0.12}V_{0.01}Mn_{0.01})O_3$
2	36.41	62.94	–	0.65	100	$Fe_{1.0}(Ti_{0.65}Fe_{0.12}Mn_{0.01})O_3$
3	49.07	49.69	0.67	0.57	100	$Fe_{0.99}(Ti_{0.98}V_{0.01}Mn_{0.01})O_3$
4	48.26	50.38	0.61	0.75	100	$Fe_{1.01}(Ti_{0.97}Mn_{0.02}V_{0.01})O_3$
5	45.52	53.91	–	0.57	100	$Fe_1(Ti_{0.94}Fe_{0.11}Mn_{0.01})O_3$

Таблица 2

Химический состав (мас. %) рутила

	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Сумма	Формула
1	97.86	0.90	1.24	100	(Ti _{0.98} V _{0.01} Fe _{0.01})O ₂
2	97.57	0.85	1.58	100	(Ti _{0.98} V _{0.01} Fe _{0.01})O ₂
3	98.03	0.67	1.30	100	(Ti _{0.98} V _{0.01} Fe _{0.01})O ₂
4	98.06	0.67	1.27	100	(Ti _{0.98} V _{0.01} Fe _{0.01})O ₂
5	99.61	0.39	—	100	TiO ₂

титанита, другие — при преобразовании ильменита или же одновременно с ним и поэтому в своем составе имеют такие примеси, как железо и ванадий.

Литература

1. Борисенко Л. Ф., Полканов Ю. А. Ванадий в ильмените различного генезиса // Докл. АН СССР, 1975. Т. 221. № 5. С. 1177–1180.

2. Борисенко Л. Ф., Овчаренко В. К. О некоторых особенностях ильменита изверженных пород // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 1. С. 185–189.

3. Голубева И. И., Афонькин М. М., Махлаев Л. В. Метаморфогенный ильменит в парасланцах Харбейского комплекса (Полярный Урал). Минералогия Урала. 2007. Сб. науч. статей. Миасс — Екатеринбург. 2007. С. 156–160.

4. Грунин В. С., Разумеев М. В., Патрина И. Б., Филатов С. К., Алексеева Т. В. О существовании и распространении TiO₂ — рутила, анатаза и брукита // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 686–688.

5. Дембовский Б. Я. Типы рудовмещающих пород нижнеордовикской меденосной формации западного склона севера Урала // Геология и металлогения ордовикских образований осевой зоны севера Полярного Урала. Тр. ЗапСибНИГНИ. Вып. 128. Тюмень. 1978. С. 100–107.

6. Ильменит // Минералы. Справочник. Т II. Вып. 3. М.: Наука, 1967. С. 278–290.

7. 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.

8. Тихомирова В. Д., Филиппов В. Н. Редкоземельные минералы на Скальном участке Саурипейского рудопоявления медистых песчаников, Полярный Урал // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Науч. чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 13. Пермь. 2010. С. 64–69.

ИТТРИЕВО-РЕДКОМЕТАЛЛЬНО-ТОРИЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ГРАНИТОИДОВ КУЛЕМШОРСКОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ), РОССИЯ

О. В. Удоратина¹, Д. А. Варламов², В. А. Капитанова¹

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

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

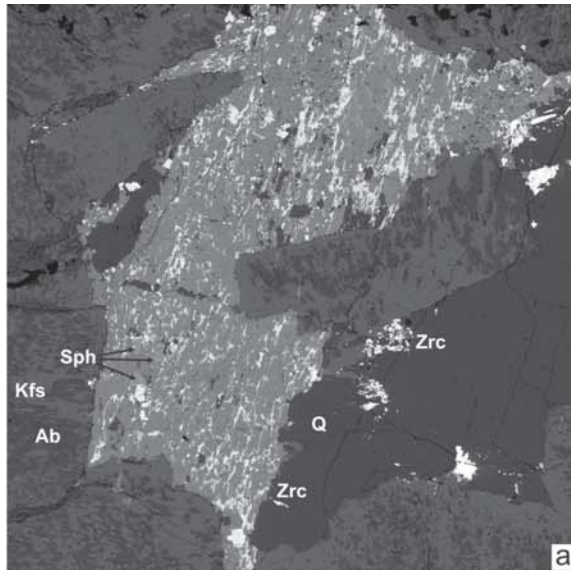
Массивы допалеозойских гранитоидов широко развиты в полях древних метаморфитов в пределах Центральной зоны Северного, Приполярного и Полярного Урала. Нередко с ними связаны зоны развития редкометалльной минерализации, иногда формирующие редкометалльные месторождения (Nb, Ta, REE, Y, Zr, U-Th и т. д.). Связь редкометалльной минерализации с гранитоидами трактуется по-разному: как парагенетическая, например, для месторождений Тайкеуского рудного узла (Полярный Урал); как генетическая (сингенетическая) — для части массивов в пределах Приполярного и Северного Урала.

Рудные поля развития такой минерализации маркируются зонами щелочного преобразования пород с характерным образованием щелочных ассоциаций (альбит, эгирин, гастингсит), отмечается повышенный радиоактивный фон, развитие флюорита как типоморфного минерала.

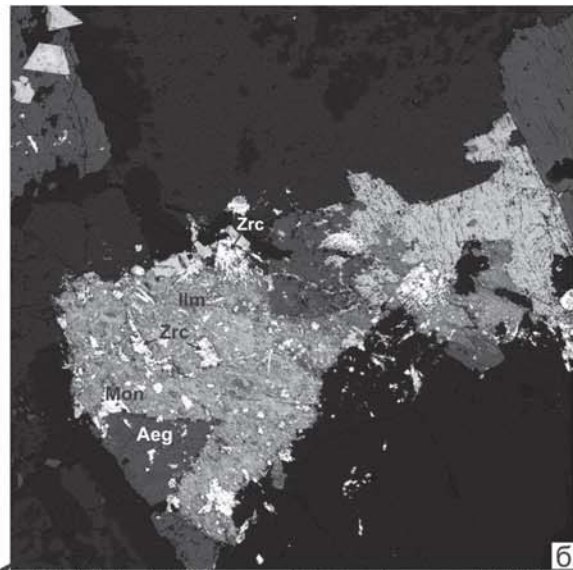
Кулемшорский массив находится в верховьях р. Торговой (Приполярный Урал) и является самым южным выходом крупного Торговского массива, вскрытого в пределах южной части Ляпинского мегаантиклинория Центрально-Уральского поднятия.

Опробованы гранитоиды южного окончания массива (в верховьях р. Морт-Кулем-Шор, бассейн р. Торговой) и так называемые метаграниты (измененные катаклазированные, альбитизированные граниты), обогащенные U-Th минерализацией.

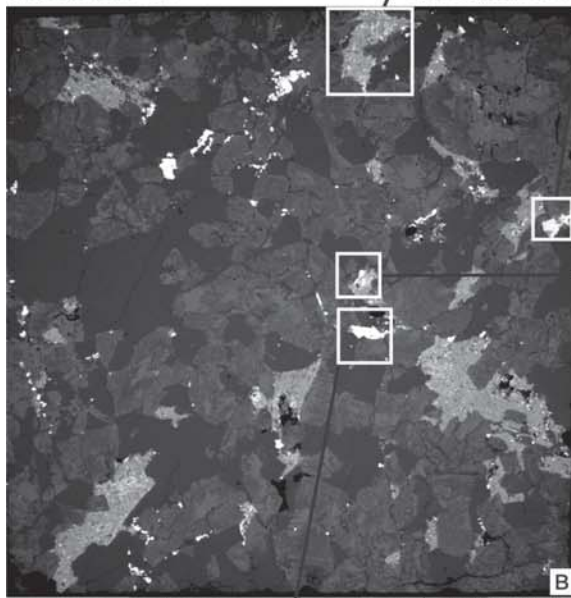
Граниты серого цвета среднезернистые, массивные сложены плагиоклазом (An₃₋₁₆), кварцем, пертитовым калиевым полевым шпатом, биотитом в разных соотношениях. Вторичные минералы представлены альбитом, хлоритом, эпидотом, цоизитом, стильпномеланом, серицитом. Основные акцессорные минералы — алланит, титанит, первичный циркон, фтор-апатит, гранат, эпидот. Широко развиты



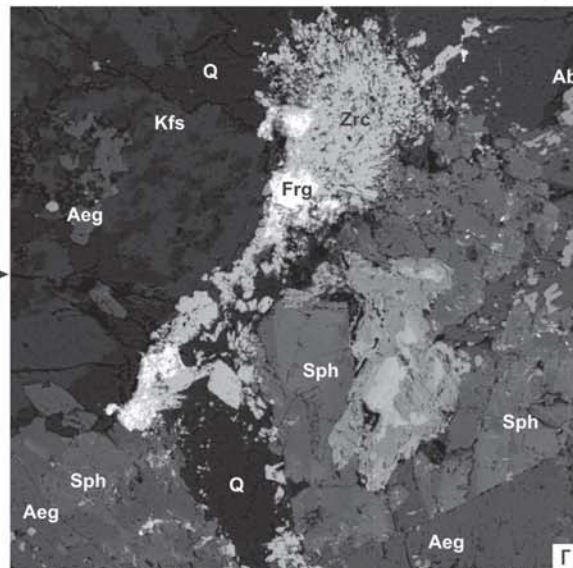
SEM HV: 20.00 kV Vac: HiVac
SEM MAG: 240 x Det: BSE Detector
Date(m/d/y): 09/30/09 Van
200 µm VEGA\\ TESCAN
RSMA Group IEM RAS



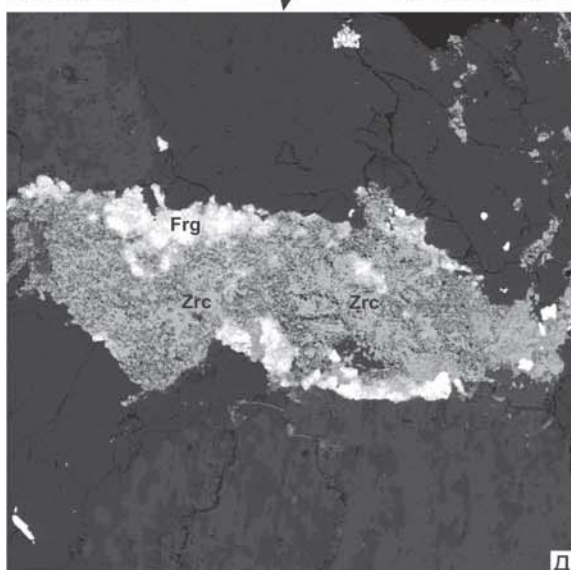
SEM HV: 20.00 kV Vac: HiVac
SEM MAG: 533 x Det: BSE Detector
Date(m/d/y): 09/30/09 Van
100 µm VEGA\\ TESCAN
RSMA Group IEM RAS



SEM HV: 20.00 kV Vac: HiVac
SEM MAG: 40 x Det: BSE Detector
Date(m/d/y): 09/30/09 Van
2 mm VEGA\\ TESCAN
RSMA Group IEM RAS



SEM HV: 20.00 kV Vac: HiVac
SEM MAG: 1.00 kx Det: BSE Detector
Date(m/d/y): 09/30/09 Van
100 µm VEGA\\ TESCAN
RSMA Group IEM RAS



SEM HV: 20.00 kV Vac: HiVac
SEM MAG: 583 x Det: BSE Detector
Date(m/d/y): 09/30/09 Van
100 µm VEGA\\ TESCAN
RSMA Group IEM RAS

Примеры минеральных ассоциаций:

а – крупный эгирин с каймой эгирин-авгита, с включениями алланита, титаномagnetита, титанита, кварца и альбита, в ассоциации с иттриалитом, фергусонитом и перистым агрегатом циркона; б – агрегат пирофанита (часть ильменита замещена титанитом), в сростке со сноповидным цирконом и эгирином в ассоциации с иттриалитом, монацитом и титанониобатами; в – локализация комплекса акцессорных и рудных минералов в зонах катаклаза; г – фергусониты в цирконе в ассоциации с зональным титанитом в эгирин-альбитовом агрегате; д – фергусониты в оторочке цирконового агрегата.

рудные минералы — магнетит (редко Ti-магнетит) и Mn-ильменит.

Метасоматически измененные разности более светлой окраски мелко-среднезернистые, массивные. Интенсивно катаклазированные граниты альбитизированы, в межкатаклазовом матриксе совместно с кварц-альбитовым агрегатом наблюдается развитие эгирина, биотита, зонального алланита, Mn-ильменита вплоть до пирофанита (часто замещаемого титанитом), новообразованного циркона, апатита. В качестве второстепенных (но зачастую весьма обильных) минералов по данным микронного анализа диагностирован целый ряд минералов редких, редкоземельных и радиоактивных элементов: циркон, торит, эшинит, фергусонит (в том числе Yb и Dy разности), иттриалит, ксенотим, монацит, бастнезит, синхизит, кальциоанкилит, браннерит, поликраз, колумбит, Nb-рутил, бадделейт. Кроме того, предварительно диагностированы (требуют доизучения и диагностики рентгеновскими или ИК методами): геренит-(Y), кайсикхит-(Y), ториянит, разные фосфато-силикаты тория, ванадийсодержащий эпидот (до 3 мас. % V_2O_5).

К первичным могут быть отнесены: часть ниобиевых минералов (обычно в виде включений в ильмените — фергусонит, колумбит, Nb-рутил), некоторая часть торита (включения в первичном цирконе), монацит и ксенотим. Основная же часть указанных минералов носит явно наложенный характер — выделяется в виде каемок и оторочек, заполнения трещин аксессуарев и межзерновых пространств (см. рисунок). Характерна приуроченность наибольших концентраций подобных минералов к зонам развития альбита и эгирина (см. рисунок). Образованы они, скорее всего, в результате преобразования первичных аксессуарев — алланита, титанита, апатита, циркона под воздействием позднейшего натрово-углекислотного метасоматоза. Большинство первичных аксессуарных минералов (особенно их центральные зоны) содержат значительные примеси REE (apatит, алланит, даже титанит — до 3–4 мас. % Y_2O_3), тория (алланит, циркон), стронция и фтора (apatит), их разрушение или преобразование высвобождает редкие земли, торий, уран, а также фтор, что ведет к формиро-

ванию позднего парагенезиса редкоземельных и торий-урановых минералов.

Для части пород свойственна иттриевая (+тяжелые REE иттриевой группы) специализация, причем иттрий и HREE более концентрированы в первичных титаните, апатите, менее — в алланите. Их метасоматическое преобразование формирует комплекс иттриевых минералов (иттриалит, поликраз, геренит, вторичные фергусонит и ксенотим и т.п.). Алланит (центральные части) и апатит являются основными концентраторами легких REE на магматической стадии и их разрушение/преобразование ведет к формированию редкоземельных (фтор)карбонатов типа кальциоанкилита, синхизита и бастнезита, вторичного монацита. Ториевые фазы (иногда встречающиеся в виде оторочек по циркону), скорее всего, образованы при разрушении первичного торийсодержащего циркона. Урановые фазы (в отличие от ториевых) в целом нехарактерны для массива и встречены только в некоторых разновидностях гранитов, что, возможно, связано с локальными концентрациями урана на завершающих стадиях формирования гранитоидов.

Приуроченная к гранитоидам редкометалльная минерализация несомненно позднейшая к времени формирования гранитоидов, т. к. отчетливо проявлен катаклиз гранитов, но насколько более поздняя — вопрос остается открытым. Возможно, после формирования гранитоидов произошло лишь перераспределение рудного вещества средствами флюидных систем. Парагенетически рудная минерализация, на наш взгляд, связана с гранитами, генетически — с процессами наложенного преимущественно щелочного натрового (+углекислотного) метасоматоза, развивающегося по зонам катаклаза.

Как и в других известных районах развития редкометалльных месторождений редкометалльная минерализация в исследованном массиве характеризуется ассоциацией со щелочными минералами, маркирующими зону проявления динамометаморфических процессов, и обнаружена благодаря гамма-съемке, единственное отличие — отсутствие флюорита в качестве типоморфного минерала.

Исследования проводятся при финансовой поддержке интеграционного проекта 09-С-5-1017.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАМОРФИЗМА

Н. С. Уляшева

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

ovgrakova@geo.komisc.ru

Условия и состав среды минералообразования существенно отражаются на составе и свойствах минералов. Петрологические особенности в сочетании с химическим составом минералов являются основой для определения фациальной принадлежности регионально метаморфизованных пород.

Рассмотрим оптические свойства и особенности состава некоторых минералов из метабазитов харьбейского метаморфического комплекса, расположенного на Полярном Урале, с целью установления условий их образования. Метабазиты представлены различными амфиболитами и сланцами, основными породообразующими минералами которых являются амфибол, гранат, плагиоклаз, клиноцоизит, хлорит. Массивные и слабосланцеватые равнозернозернистые амфиболиты состоят в основном из зеленого амфибола и олигоклаза. В рассланцованных разновидностях метабазитов кроме голубовато-зеленого амфибола и альбита встречаются гранат и клиноцоизит. На локальных участках встречаются клиноцоизит-хлорит-актинолитовые сланцы, а также сланцы, где гранат и амфибол присутствуют в виде реликтовых минералов, практически полностью замещенные хлоритом, клиноцоизитом, мусковитом и альбитом.

В результате петрографических исследований были выявлены различия в оптических свойствах амфибола. По окраске можно выделить зеленые, голубовато-зеленые по Ng минералы с четким плеохроизмом до желтого и зеленовато-желтого по Np, встречающиеся в массивных, сланцеватых амфиболитах и преимущественно амфиболовых сланцах, а также светло-зеленые и слабо зеленые амфиболы без плеохроизма, встречающиеся в основном в амфиболовых сланцах. Изучаемые минералы относятся к кальциевым амфиболам, причем зеленые, голубовато-зеленые и светло-зеленые амфиболы принадлежат ряду паргасит-феррогастингсит, слабо-зеленые амфиболы — ряду обыкновенной роговой обманки [1]. Согласно классификации В. Е. Leake [12] зеленые и голубовато-зеленые амфиболы относятся к чермакит-паргаситовой серии, а слабо зеленые амфиболы — к магнезиальной обыкновенной роговой обманке.

Многими исследователями показано, что в метаморфических амфиболах содержания титана, алюминия в четверной координации и натрия возрастают от зеленосланцевой фации к амфиболитовой и далее к гранулитовой [3, 4, 5, 9, 10]. В изучаемых нами пробах максимальное содержание оксида титана, алюминия в четверной координации и натрия наблюдается в зеленых амфиболах массивных и слабосланцеватых амфиболитов. В голубовато-зеленых и светло-зеленых амфиболах сланцеватых амфиболитов и сланцев содержания этих компонентов ниже и приближается к нулю в слабо зеленых амфиболах клиноцоизит-хлорит-амфиболового сланца.

Алюминий в шестерной координации выше в голубовато-зеленых амфиболах сланцеватых амфиболитов, чем в амфиболах из массивных пород. Из этого следует, что сланцеватые метабазиты испытали большую нагрузку при образовании, чем массивные амфиболиты, что и отразилось на текстурных особенностях пород.

Гранаты, встречающиеся в основном в сланцеватых амфиболитах и некоторых сланцах, относятся к высококальциевым пироп-альмандинам.

Фигуративные точки составов гранатов располагаются в пределах амфиболитовой фаии метаморфизма [2] или же пересекают линии разграничения между амфиболитовой, гранулитовой и эпидот-амфиболитовой фациями [7].

Плагиоклаз в массивных амфиболитах ассоциирует с зеленым амфиболом и представлен олигоклазом с содержанием анортитового компонента от 16 до 24 % и редко андезином. В сланцеватых амфиболитах он ассоциируется с голубовато-зеленым амфиболом, клиноцоизитом, часто образует порфиробласты, а также находится в межзерновом пространстве в виде таблитчатых и неправильных зерен. В этом случае он представлен альбитом.

Петрографические исследования и изучение химического состава основных породообразующих минералов из метабазитов харьбейского комплекса позволили выделить парагенезисы минералов, принадлежащие к определенным фациям метаморфизма: амфибол+олигоклаз (амфибол+андезин), амфибол+гранат+альбит (амфиболитовая фация); амфибол+альбит+клиноцоизит+гранат, актинолит+клиноцоизит+хлорит (эпидот-амфиболитовая фация); клиноцоизит+хлорит+мусковит+альбит (зеленосланцевая фация).

В наших исследованиях мы воспользовались амфибол-гранатовым и плагиоклаз-гранатовым геотермометрами Л. Л. Перчука [6], плагиоклаз-амфиболовым барометром Г. Б. Ферштатера [8] и рогово-обманковым барометром L. S. Hollister et al. [11].

Значения давления, вычисленные по геобарометру Г. Б. Ферштатера, соответствуют приведенным выше данным, т.е. массивные амфиболиты образовались при более низких давлениях (7–8 кбар), чем сланцеватые метабазиты (9–10 кбар). Слабосланцеватые амфиболиты занимают промежуточное положение (11–12 кбар). Близкие значения давления вычислены также по барометру Л. С. Холлистера.

Низкие значения температур, полученные по плагиоклаз-амфиболовому геотермометру (570–465°), на наш взгляд не отвечают реальным обстановкам кристаллизации минералов, так как в амфиболитах плагиоклаз имеет явно более кислый состав в сравнении с плагиоклазом, бывшим в парагенезисе с амфиболом. Если считать, что термодинамическим условием формирования массивных амфиболитов отвечает

парагенезис амфибол (чермакит-паргаситового ряда) — андезин, температура метаморфизма должна соответствовать значениям 570–770°.

Температуры, полученные по амфибол-гранатовому геотермометру, по-видимому, более реалистичны и, скорее всего, отражают термические условия образования гранатосодержащих метабазитов. При этом максимальные значения температур (около 600°) отвечают прогрессивной стадии кристаллизации граната. Более низкие температуры, вероятно, отражают термические условия проявления регрессивной стадии этого этапа метаморфизма.

Из вышеизложенного следует, что метабазиты харбейского комплекса испытали многочисленные метаморфические преобразования. Наиболее ранние из них проявились практически во всех метабазитах и представлены продуктами метаморфизма амфиболитовой и пограничной с ней гранулитовой фаций. Преобразования в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций наблюдаются лишь в сланцеватых разновидностях метабазитов. Давление же в этих породах было сравнительно выше, чем при образовании массивных амфиболитов. Новый этап низкотемпературной ступени эпидот-амфиболитовой фации имеет, скорее всего, локальный характер, о чем свидетельствует ограниченное распространение клиноцоизит-хлорит-актинолитовых сланцев (руч. Амфиболитовый). Далее породы были подвержены изменениям зеленосланцевой фации, которые преобладают в амфиболитах и сланцах, распространенных вдоль тектонических зон.

Автор выражает благодарность А. М. Пыстину за консультацию и ценные советы.

Литература

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. М.: Мир, 1965. 406 с.
2. Другова Г. М., Московченко Н. И. Петрогенетическое значение гранатов Юго-Западного Памира // Докл. АН СССР, 1973. Т. 212, № 2, С. 463–466.
3. Закруткин В. В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме // Зап. ВМО, 1968. Ч. 97. Вып. 1. С. 13–23.
4. Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. М.: Наука, 1970.
5. Лик Б. Э. Соотношение между составом известковых амфиболов и степенью метаморфизма // Природа метаморфизма. М.: Мир, 1967. С. 311–320.
6. Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970, 392 с.
7. Фации метаморфизма / Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Соболев Н. М. Наука, 1969. 432 с.
8. Ферутатер Г. Б. Эмпирический плагиоклаз-роговообманковый барометр // Геохимия. 1990. № 3. С. 328.
9. Engel A. E., Engel C. G. Hornblendes formed during progressive metamorphism of amphibolites, north-west Adirondack Mountains, New York // Bull. Geol. Amer., 1962, V. 73. № 12. P 1499–1518.
10. Eskola P. On the granulites of Lapland // Amer. J. Sci., Bowen vol. 1, 1952.
11. Hollister L. S., Grisson G. C., Peters E. K. et al. Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons // Am. Mineralogist. 1987. Vol. 72. P. 231–239.
12. Leake B. E., Wolley A. R., Arps C. E. S. et al. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association // Mineral. Mag. 1997. V. 61. № 3. P. 277–279.

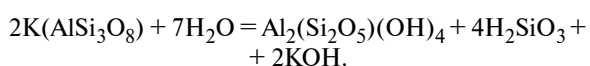
АССОЦИАТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИХ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОГНОЗНЫХ СХЕМАХ

В. Н. Устинова, И. Г. Устинова, В. Г. Устинов

Томский политехнический университет, Томск

ustinovavn@tpu.ru

Последовательность минеральных новообразований в контурах нефтегазоносности в связи с поступлением углеводородов в коллектор и последовательность новообразований при формировании залежей углеводородов (УВ) имеют определённую направленность, их изучение оказывает существенную помощь при исследовании зональности минералообразования нефтегазоносных комплексов, и при исследовании генетических особенностей пор, характера заполнения порового пространства нефтью. Минеральные новообразования различных стадий преобразования осадка осуществляются в процессе его постседиментационных изменений под действием глубинных флюидов в процессе формирования залежей УВ. Вторичные минеральные образования, обусловленные аутигенным и эпигенетическим минералообразованием, в том числе в связи с поступлением УВ в коллектор, имеют зональное распределение, проявляющееся в особенностях распространения в пространстве и в сочетании минеральных ассоциаций. Нефтегазоносные зоны пространственно расположены относительно близко к глубоким котловинам и впадинам, формируют подобие «новоминерального следа», по аналогии с «углеводородным». Преобразованию органического вещества и вторичному минералообразованию, имеющему определённые черты и закономерности минерального распределения способствуют глубинные флюиды, постепенное остывание которых (в вертикальном разрезе, по латерали, в контуре и в законтурном пространстве относительно залежи УВ) способствует формированию определённой последовательности минеральных новообразований и их зональному распределению [5]. Закономерности эпигенетического минералообразования проявляются в парагенезисе новообразований, последовательности осаждения и в структурах минеральных ассоциаций. В зонах интенсивного теплового и углеводородного потоках новообразования проявляются в виде вкрапленников, сростков кристаллов и др., образуется биотит, кальцит, ильменит и другие минералы. В сводовых частях поднятий, где происходит концентрация УВ, поступающих из глубин, образуются «флюидные шапки», медленно трансформирующиеся в залежи УВ. Вторичные процессы здесь включают в первую очередь осаждение глинистых минералов из флюидного раствора. Осаждаются гидрослюда, каолинит. Каолинит образуется также в результате гидролиза CO_2 -содержащих силикатных пород кислыми растворами:



В изученных нами шлифах песчаников и алевролитов для Западно-Сургутского месторождения вы-

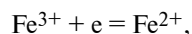
явлены процессы каолинитизации кислых полевых шпатов с постепенным замещением последних. Образование каолинита связывается с периодами интенсивного роста структур и массовых перетоков УВ по разрезу, и может быть обусловлено, в активную тектоническую фазу, появлением агрессивных углекислых растворов, поступающих из фундамента и нижних горизонтов осадочного чехла. Каолинообразование происходит преимущественно за счет растворения обломочных силикатов и алюмосиликатов песчано-алевритовых пород. Образованию каолинита благоприятствуют высокие температуры, давление и присутствие протонов в растворе, углекислая среда, напротив, смещает процессы в обратную сторону. Каолинит преобладает как вторичный минерал в осадочных породах перекрывающих базальты и андезит-базальты в подстилающих породах.

Результаты по исследованию особенностей геохимических моделей месторождений и характера вторичного минералообразования в нефтегазоносных формациях получены в различных нефтегазовых провинциях. С использованием этих результатов проведено исследование процессов образования постдиагенетических и наложенных эпигенетических новообразований. Физико-химические условия углеводородосодержащих пород способствуют формированию, существенно в близконтурном к залежи УВ пространстве – карбонатных, сульфатных, сульфидных, кремнистых и других ассоциаций минералов. Вторичные процессы постдиагенетические и эпигенетические проявляются в изменении первичных минералов и структур осадочных пород, в возникновении новообразований, вид и количество которых тесным образом связаны с вторичными процессами на путях миграции, в коллекторах. Эти процессы протекают по сложной схеме, зависят от минералогического, петрографического состава пород, глубины погружения осадков, количества и состава глубинных флюидов, пластовых и поровых вод, способствуют возникновению минералогической зональности в контурах нефтегазоносности и ореолах залежей УВ [2].

Аутигенное минералообразование в зонах потоков УВ и на участках их концентрации связано с изменением физико-химических условий на контакте подвижных УВ и воды и идет за счет растворения газов в воде, вариаций pH и E_h среды, деятельности анаэробных бактерий и др. В процессе вторичного минералообразования в зоне потока УВ, в контуре нефтегазоносности минералы преимущественно растворяются. В продуктивном нефтегазонасыщенном коллекторе, где существенное влияние на ход вторичных процессов оказывает консервирующее воздействие УВ, ведущим процессом является окварцевание, в результате чего продуктивные песчаники содержат до

5–10 % регенерационного кварцевого цемента [3]. Процессы окварцевания выявляются в песчаниках мелового и юрского возраста. Окварцевание в коллекторах, наличие регенерационных кайм обрастания в кварцевых зёрнах выявлено и в образцах керна, в песчаниках и алевролитах.

В результате взаимодействия УВ с вмещающими породами над залежами нефти и газа устанавливаются субвертикальные зонально-кольцеобразные геохимические, геофизические и биогеохимические поля. Миграция УВ вызывает изменение параметров минеральной среды в различных геохимических зонах. Минеральные новообразования фиксируются в виде аномальных концентраций в залежах УВ и над ними — в виде локальных очагов минералообразования. Параметры pH и Eh являются самыми нестабильными, значительное влияние на их изменение оказывают органические соединения, битумоиды, углеводородные газы. На величины pH и Eh в зонах нефтегазо насыщения влияет присутствие ионов H , концентрация их увеличивается при растворении CO_2 и сероводорода в воде, при гидролизе слабых оснований: Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} и др., ионов-окислителей: SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} и ионов-восстановителей: S^{2-} , Fe^{2+} , УВ. Исследования показывают увеличение значений pH и уменьшение Eh в контуре нефтегазоносности по сравнению с фоном. Важное значение в последовательном возникновении и изменчивости полей концентраций различных элементов в диффузионном потоке УВ имеют CO_2 и сероводородов. Они оказывают влияние на величины pH и Eh пород, участвуют в процессах выщелачивания и аутигенеза. Новообразованные минералы осаждаются в отложениях, расположенных в контуре углеводородных аномалий. Ионы, имеющие большое сродство к сере образуют сульфиды, а имеющие большое сродство к кислороду — карбонаты. Среди эпигенетических карбонатов распространен кальцит, часто встречаются сидерит, доломит, анкерит [1]. В контуре нефтегазоносности наблюдается восстановление окисного железа до закисного:



в качестве восстановителя могут выступать: монооксид углерода, сероводород. Глинистые минералы подвергаются гидролизу в условиях понижения pH пластовых вод, за счет выделения углекислого газа и органических кислот при разложении органического вещества [4]. Закономерности эпигенетического минералообразования проявляются в парагенезисе новообразований, последовательности осаждения и в структурах минеральных ассоциаций. Новообразования проявляются в виде вкрапленников, сростков кристаллов и др., образуются гидрослюды, карбонаты, кварц, некоторые сульфиды. В законтурном про-

странстве залежей, в ореолах вторжения УВ не редки кальцит, сидерит (в том числе в виде карбонатного цемента), халцедон, опал, марказит, аурипигмент, пирит. Для последних характерны особые формы выделений минералов, которые повышают вероятность диагности минерала в шлифах и дают возможность систематизировать представления об основных формах выделений минералов. Например, аурипигмент (As_2S_2). Основные формы выделения для него — налёты, друзовидные образования в пустотах, шестоватые кристаллы, тонкопластинчатые кристаллы, развивающиеся в массе рыхлого бисульфида железа. Марказит в отличие от пирита образуется в кислых или слабокислых растворах. Выявляется в виде мелких кристаллов, в пылевидных образованиях, Вероятно, в некоторых случаях марказит мог образовываться за счёт первичного пирротина. В шлифах встречаются коломорфные выделения с концентрически-зональным строением. Марказит может замещаться пиритом. Марказит в межзерновом пространстве выявляется в виде неправильных зёрен, конкреций. Шаровидные конкреции пирита соседствуют с сидеритом, опалом. Разделение процессов диагенетических, катагенетических и наложенных эпигенетических в нефтегазоносных формациях представляет значительную трудность, но является немаловажным при прогнозе коллекторов и зон максимального нефтегазо насыщения. Исследование этих процессов во взаимосвязи с изучением минералогического и петрографического состава песчано-алевритовых пород-коллекторов является насущной проблемой и служит в настоящее время объектом исследований.

Литература

1. Карнюшина Е. Е. Вулканогенно-осадочные породы в нефтегазоносных бассейнов Северо-Востока СССР. М.: МГУ, 1988. 105 с.
2. Карнюшина Е. Е., Файер М. М., Чочия Г. Л. Вторичное минералообразование в ареалах месторождений нефти и газа. М.: ВИЭМС, 1989. 41 с.
3. Ульмасвай Ф. С., Васильева И. И. Соотношение регионального и локального катагенеза в терригенных породах коллекторах перми Вилуйской синеклизы // Коллекторы нефти и газа на больших глубинах. М.: МИНГ им. Губкина, 1987. С. 146—148.
4. Столбова Н. Ф., Шалдыбин М. В. Природа глинистости промышленных пород коллекторов нефтяных месторождений юго-восточной части Западной Сибири // Актуальные вопросы геологии и географии Сибири. Томск: изд-во ТГУ, 1998. С. 146—148.
5. Устинова В. Н., Вылцан И. А., Жилина Е. Н., Мишенина Л. Н. Минеральные новообразования в нефтегазоносных разрезах и нефтемещающих техногенных объектах // Минералогия техногенеза, 2000. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С. 106—126.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ И КАРБОНАТИТОВ ДУНКЕЛЬДЫК (ВОСТОЧНЫЙ ПАМИР) И ДАРАИ-ПИЁЗ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН)

А. Р. Файзиев

Институт геологии АН РТ, Душанбе

faiziev38@mail.ru

Дункельдыкский массив находится в Мургабском районе Горно-Бадахшанской автономной области и расположен в верховьях одноименной речки. Представлен он фергуситами, бороланитами, псевдолейцитовыми и пироксеновыми сиенитами, фергусит-порфирами, сиенит-порфирами, граносиенит-порфирами и туфами трахилипаритовых порфиров неогенового возраста. С массивом генетически связаны карбонатиты, которые образуют жилы, жиллообразные тела мощность которых колеблется от 10–20 см до 3–4 м, а иногда и больше, при протяженности до 150–200 м. Встречены на массиве и штокообразные тела округлой или овальной формы диаметром от 3–5 до 30–33 м.

Дарайпиёзский массив щелочных пород расположен в Раштском районе Таджикистана и сложен эгириновыми, биотитовыми и арфведсонитовыми сиенитами нижнесреднепермского возраста и гастингситовыми и биотит-гранатовыми фояитами средней перми-нижнего триаса. Карбонатиты здесь встречаются в виде крутопадающих жил мощностью от 15–20 см до 5–6 м при протяженности от нескольких метров до 350–400 м. В массиве обнаружено также карбонатитовое тело овальной формы размером 30×80 м.

Как карбонатиты Восточного Памира, так и Центрального Таджикистана относятся к кальцитовому (сёвитовому) типу. Только на Дарай-Пиёзе обнаружены более поздние железомagneзиальные (сидеритовые, анкеритовые) карбонатитовые линзы и жилы мощностью 5–15 см и протяженностью от 2–3 до 15–20 м.

Изучение минералогии щелочных массивов и карбонатитов Дункельдык и Дарай-Пиёз показывает, что, несмотря на некоторую общность минерального состава, они во многом отличаются друг от друга. Так, типоморфными редкоземельными минералами массива Дункельдык являются фторкарбонаты-паразит и бастнезит, которые не встречаются на Дарай-Пиёзе. Здесь описан нами редкоземельно-кальциевый фосфат-силикат-бритолит. Характерной особенностью Дункельдыкского массива является также широкое распространение здесь целестина, образующего жилы, прожилки и гнезда. На массиве обнаружен и барит, но он менее распространен, чем целестин.

Индикаторным аксессуарным минералом карбонатитов щелочного массива Дарай-Пиёз является пироксид. В массиве обнаружены и другие редкие ниобиевые минералы как цирсилит, карбокентбруксит, баотит, цезийкуплетскит и монацит. Повышенные содержания ниобия обнаружены в составе баратовита (0.72 %), титантарамеллита (0.4 %) и титанита (0.2 %). На Дарай-Пиёзе открыты собственные ториевые минералы — торит и туркестанит. Последний является достаточно распространенным минералом карбонатитов и содержит около 5 % UO_2 . Наряду с

уранинитом на массиве Дарай-Пиёз открыт новый уран-ториевый минерал — араповит. Редкоземельные элементы и иттрий здесь представлены монацитом, стиллуэллитом, москвинитом, цирсилитом, агреллитом, капицаитом, таджикитом, мизеритом, карбокентбрукситом, калькибиборосилитом. Для массива Дарай-Пиёз характерна обогащенность бором и литием [1, 2]. Это боровый аналог альбита-ризмёрджнерит и эвдиалит, а также редкие борсодержащие минералы, как лейкофенит, стиллуэллит, тяньшанит, таджикит, калькибиборосилит, гиалотекит, пековит, малевит, капицаит, титантарамеллит. Литиевые минералы представлены, кроме широко распространенного на Дарай-Пиёзе полилитионита и баратовита, тайниолитом, согдианитом, сугилитом, нептунитом, соколоваитом, файзиевитом, наливкинитом, дусматовитом, березанскитом, дарайпиёзитом.

На Дарай-Пиёзе обнаружены также редкие минералы бериллия (лейкофан, эпидидимит, барилит, калькибиборосилит, гиалотекит, москвинит, телюшенкоит), циркония (согдианит, бацитрит, циркон, эвдиалит, цирсилит, карбокентбруксит, дарайпиёзит, зеравшанит, цезий-куплетскит). Цезиевые минералы на массиве представлены цезий-куплетскитом, телюшенкоитом, сенкевичитом, зеравшанитом, соколоваитом, а бариевые — баотитом, бацитритом, пабститом, малеевитом, капицаитом, тяньшанитом, титантарамеллитом, сурхобитом, лейкофенитом. На массиве Дарай-Пиёз обнаружены даже минералы олова (пабстит), бериллия (телюшенкоит) и стронция (пековит). Здесь найдены и самородные элементы — графит и висмут.

Апатит встречается как на Дункельдыке так и на Дарай-Пиёзе. На Дункельдыке апатит относится к числу широко распространенных минералов, а на Дарай-Пиёзе он встречается как аксессуарный минерал. То же самое можно сказать и в отношении граната. Если этот минерал на Дункельдыке образует большие скопления, то на Дарай-Пиёзе он встречается в виде спорадических выделений. Отмеченные массивы отличаются и по содержанию флогопита. Если на Дункельдыке минерал встречается повсеместно, то на Дарай-Пиёзе он найден только в виде мелких гнездообразных выделений. Магнетит, уранинит и титанит встречаются на Дункельдыке и Дарай-Пиёзе примерно в одинаковых количествах. Циркон как на Дункельдыке, так и на Дарай-Пиёзе относится к числу аксессуарных минералов.

Сульфиды на Дункельдыкском и Дарайпиёзском массивах также развиты примерно одинаково. На Дункельдыке описаны пирит, пирротин, галенит, сфалерит и халькопирит, а на Дарай-Пиёзе — пирит, леллингит, галенит, сфалерит и молибденит. Указанные сульфиды значительных скоплений не образуют,

за исключением пирротина на Дункельдыке, залежь которого имеет мощность от 1 до 5 м, а протяженность около 35 м.

Особо следует сказать о флюорите и кальците. На Дункельдыкском массиве сосредоточено громадное количество флюорита (более 20 млн т CaF_2), содержащего также промышленные концентрации редкоземельных (от 0.17 до 0.36 %), и радиоактивных ($\text{V} — 47$ г/т, $\text{Th} — 99$ г/т) элементов. На Дараи-Пиёзе флюорит представляет только минералогический интерес. Если сравнить кальцит карбонатитов двух рассматриваемых массивов, то минерал из Дункельдыка содержит явно повышенное количество РЗЭ (0.16 %), в отличие от кальцита из Дараи-Пиёза, содержащего суммарную концентрацию РЗЭ и иттрия, равную 472 г/т.

Изучение геологических особенностей и минералогии Дункельдыкского и Дараипиёзского массивов щелочных пород и карбонатитов показывает, что они сформированы в условиях различной фации глубинности и на современном эрозионном срезе находятся на разных позициях.

Дункельдыкский массив является менее эродированным с сохранением элементов вулканического аппарата. Здесь на дневной поверхности широко развиты флюоритовый, целестино-баритовый, гипсоангидритовый и редкоземельный (паризит-бастнезитовый) минеральные косплексы. Согласно схеме рудной вертикальной зональности А. А. Фролова и др. [3] в верхней части колонки развиваются барит-стронцианитовый, редкоземельный (паризит-бастнезитовый, монацитовый), флюоритовый и гематитовый минеральные ассоциации. Следовательно, Дункельдыкский массив можно отнести к паризит-бастнезит-монацитовому типу поликомпонентной рудной формации. Карбонатиты такого типа по данным Ю. А. Багдасарова и др. [4] образованы в условиях гипабиссальной фации глубинности.

Дараипиёзский массив щелочных пород и карбонатитов более эродирован, где вскрыты, по-видимому, средние части вышеупомянутой колонки рудной зональности. Карбонатиты в этом массиве условно можно отнести к редкометалльному апатит-пироксоловому минеральному комплексу с абиссальными условиями глубинности [4]. Однако в отличие от классических редкометалльных карбонатитов, карбонатиты Дараи-Пиёза не несут высокую концентрацию ниобия. Это, по-видимому, связано с региональной

особенностью этого типа минерализации. Как известно тяньшанские карбонатиты характеризуются низкими содержаниями ниобия, циркония и РЗЭ [3].

На высокую эродированность массива Дараи-Пиёз может указать и наличие в карбонатитах графита. Нахождение графита в этих образованиях является свидетельством восстановительного режима и абиссальной фации глубинности [5]. В глубокоэродированном массиве щелочно-ультраосновной формации Сарфартёке в Гренландии также установлен графит с ниобатами и титанатами [6]. Кроме того, по Ю. А. Багдасарову [5], резкий дефицит кислорода в таких условиях объясняет и другую особенность карбонатитов — ничтожно малое количество магнетита на фоне высокой общей железистости пород. На Дараи-Пиёзе главные породообразующие минералы (эгирин, амфиболы) характеризуются повышенной железистостью. Присутствие графита с самородными элементами (Au, Pb, Ag, Cu), указывающими на резко восстановительные условия кристаллизации карбонатитов и карбонатно-силикатных пород наблюдается и в Чигатайском массиве Узбекистана [3]. И здесь породообразующие минералы характеризуются повышенной железистостью (пироксен, гранат, мелелит и др).

Литература

1. Дусматов В. Д., Могаровский В. В., Корешина Ю. Б. К геохимии бора в гранитно-сиенитовых массивах р. Дараи-Пиёз (Южный Тянь-Шань) // Геохимия, 1972. № 10. С. 1298–1302.
2. Паутов Л. А. Пабстит с морены муника Дараи-Пиёз (Таджикистан). Новые данные о минералах. М., 2003. Вып. 38. С. 15–19.
3. Фролов А. А., Лапин А. В., Толстов А. В. и др. Карбонатиты и кимберлиты. М.: НИИ — Природа, 2005. 504 с.
4. Багдасаров Ю. А., Здорик Т. Б., Соколов С. В. К вопросу об условиях рудообразования в карбонатитах / Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. Ташкент: Фан, 1975. С. 150–156.
5. Багдасаров Ю. А. О полиформационности карбонатитов и объеме термина «карбонатит» // Зап. ВМО, 1992. Вып. 2. С. 110–116.
6. Secher K., Larsen L. M. Geology and mineralogy of the Sarfartog carbonatite complex, SWGreenland // Litos. 1980. V. 13. №2. P.199–212.

ТОПОМИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ СТАРЫХ ГОРНОРУДНЫХ РЕГИОНОВ НА ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОЕ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЕ ОРУДЕНЕНИЯ

В. Д. Цой

ГП «НИИМР», Ташкент

vtsoi@inbox.ru

Топоминералогические исследования на качественно новом уровне в Узбекистане начались благодаря известным монографиям Н. П. Юшкина [3, 4].

В хорошо изученном Чаткало-Кураминском регионе, где плотность размещения рудных объектов достаточно велика, настал момент, когда нужно было оценить целесообразность проведения дальнейших поисковых работ. Для этого была составлена топоминералогическая карта масштаба 1:100 000 по оригинальной методике [1]. Суть картирования заключалась в определении геологической позиции основных рудообразующих минералов, занимающих определенное положение в последовательности гипогенного минералообразования в Чаткало-Кураминском регионе. К таким минералам были отнесены ранний магнетит, вольфрамит, висмутин, сфалерит, блеклая руда, самородные золото и серебро, антимонит, киноварь, флюорит. В качестве основы для выработки топоминералогической модели рудного района использовались карты полезных ископаемых, на которых были отображены все имеющиеся рудные объекты от месторождений до рудных точек. В рамках топоминералогической модели содержание рудных минералов в соответствующих объектах оценивалось в баллах. В рудных точках главным минералам присваивались три балла, второстепенным – два, редким – один. В рудопроявлениях эти оценки увеличиваются на единицу, соответственно до 4, 3 и 2. На месторождениях оценки минералов увеличивались еще на единицу – 5, 4, 3. После этого независимо от рудно-формационной принадлежности объектов проводилась сначала обобщенная балльная оценка минералов в пределах ячеек размером 2×2 см в масштабе карты, а затем геометризация поля распределения минералов в изолиниях.

На составленной таким образом на принципах количественного прогнозирования [2] топоминералогической карте выявились очаги рудно-минералогической зональности трех порядков, которые имеют большое значение для металлогенического прогноза и поисков рудных месторождений.

Полученные топоминералогические карты были эффективно использованы и в целях разработки новых, адаптированных к конкретным геологическим условиям приемов топо-

минералогического прогнозирования региональной рудоносности. Соответствующая процедура состоит в следующем. Сначала вся оцениваемая площадь разбивается на геологически однородные блоки (ГОб). Затем по каждому ГОб подсчитывается суммарная экстенсивность проявления отдельных рудообразующих минералов, с учетом площади блока. После этого составляются графики изменчивости значений экстенсивности проявления в рамках всего региона золото-серебряных, свинцово-цинковых минерализаций (рис. 1). ГОб с промышленными месторождениями принимаются за эталоны. По значениям упомянутой экстенсивности проявления минерализации в эталонных ГОб определяются уровни перспективности первого и второго порядков других ГОб. Те ГОб, которые характеризуются уровнем перспективности первого порядка, определяются как первоочередные площади для поисковых работ. Например, в Чаткало-Кураминском регионе было выявлено 17 площадей первой очереди, перспективных на Au-Ag оруденение, и 17 подобных площадей, перспективных на Pb-Zn оруденение (рис. 2).

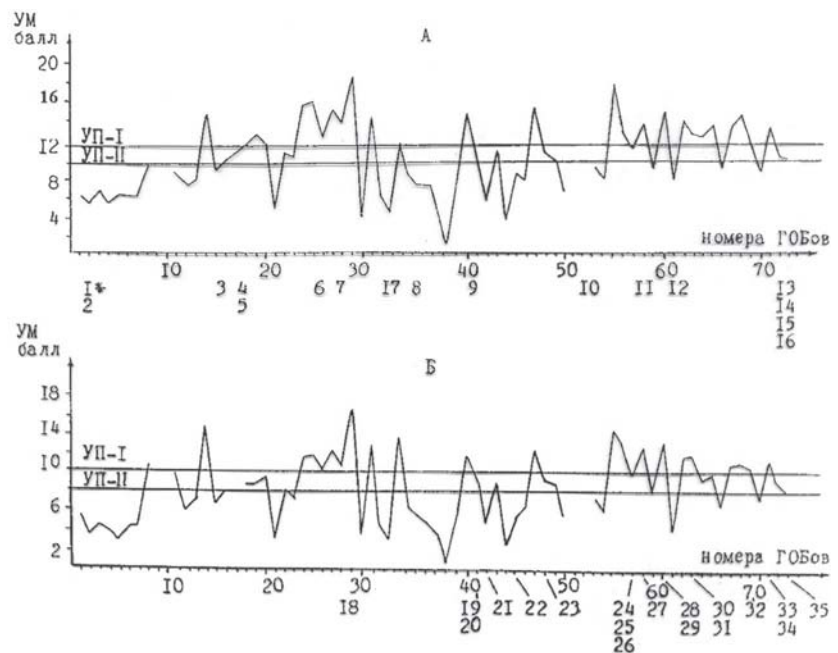


Рис. 1. Изменчивость значений удельной минерализованности (УМ) в ГОб Чаткало-Кураминского региона, определенная для Pb-Zn (А) и Au-Ag (Б) оруденений. Звездочкой отмечены номера месторождений от 1 до 35. Pb-Zn месторождения: 1 – Танаберды, 2 – Лачинхана, 3 – Мискан, 4 – Испай, 5 – Сарыкан, 6 – Левобережное, 7 – Кошмансай, 8 – Таватсай, 9 – Джуласайское, 10 – Кумышкан, 11 – Кайнар, 12 – Кургашикан, 13 – Лашкерек, 14 – Шорчакмак, 15 – Бешсандык, 16 – Пистали, 17 – Ташкескен. Au-Ag месторождения: 18 – Узумлек, 19 – Пирмираб, 20 – Гузаксай, 21 – Актепе, 22 – Чакмакташ, 23 – Реваште, 24 – Кызыл-алма, 25 – Чумаук, 26 – Самарчук, 27 – Акчасай, 28 – Сарга-буткан, 29 – Актурпак, 30 – Каульды, 31 – Бичанзор, 32 – Кайрагач, 33 – Кочбулак, 34 – Токберды, 35 – Учкыз

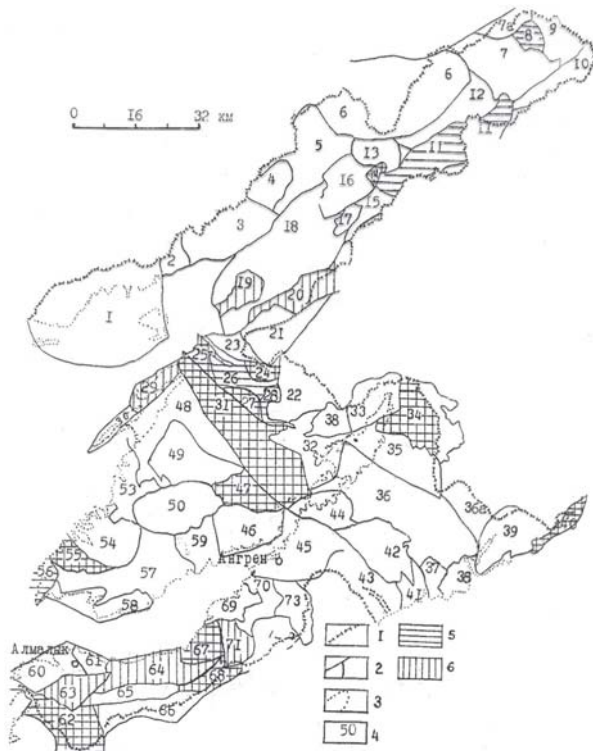


Рис. 2. Топоминералогическая прогнозная карта Чаткало-Кураминского региона. 1 – государственная граница; 2 – контуры ГОБ; 3 – границы распространения палеозойских пород; 4 – номера ГОБ. 5, 6 – территории I очереди для поисков Au-Ag (5) и Pb-Zn (6) рудных месторождений

Кроме того, для Кураминского и Чаткальского хребтов составлены стратиграфо-минералогические таблицы, учитывающие их геологические различия, особенности гипогенного минералообразования, специфику продуктивных минеральных ассоциаций. В таблицах в привязке к конкретным осадочным свитам и магматическим комплексам указаны теоретически возможные рудно-формационные типы месторождений, как монометалльных, так и комплексных. Эти таблицы позволяют конкретизировать рудно-формационный прогноз, представив его в виде формационных колонок с определением степени удельной минерализованности отдельных ГОБ.

Охарактеризованный метод оценки перспектив региональной рудоносности может эффективно использоваться не только в хорошо изученных районах, но и на территориях, покрытых редкой сетью топо-минералогических наблюдений.

Литература

1. Цой В. Д. Топоминералогия и количественное прогнозирование свинцово-цинкового и золото-серебряного оруденения Чаткало-Кураминского региона // Геология и минеральные ресурсы, 2000. № 1. С. 30–33.
2. Шехтман П. А. и др. Методы количественной оценки прогнозных запасов эндогенных месторождений, рудных полей и районов // Принципы и методика составления металлогенических и прогнозных карт рудных полей и районов. М.: Недра, 1973. С. 8–38.
3. Юшкин Н. П. Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 288 с.
4. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1990. 376 с.

МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ЭВАПОРИТОВЫХ ТОЛЩ

И. И. Чайковский, Е. В. Чайковская

Горный институт УрО РАН, Пермь

ilya@mi-perm.ru

Основным процессом в коре выветривания является взаимодействие пород с водой, которое в зависимости от состава субстрата включает гидратацию, гидролиз и растворение. В процессе такого выветривания формируется промежуточный или конечный продукт, отличающийся от исходных пород химическим составом и структурно-текстурными особенностями. Обычно принимается, что в связи с высокой растворимостью эвапориты не выветриваются, а сразу растворяются и выносятся за пределы рассматриваемых систем. Вероятно, это положение верно для простых мономинеральных субстратов, сложенных простыми соединениями типа NaCl, сразу переходящих в истинный раствор. Однако чаще системы являются полиминеральными, а различная скорость растворения и наличие промежуточных гидратиро-

ванных фаз приводят к образованию новых парагенезисов, распределенных зонально по разрезу.

Вероятно, наиболее распространенными являются гипсовые залежи, которые рассматривались Н. М. Страховым [3] как своеобразные коры выветривания (шляпы) по ангидритовым толщам. Гидратация развивается по зонам трещиноватости и дислоцированности. Дальнейшее разрушение сульфатов может сопровождаться формированием гипсовых сыпучек и новообразованных брекчий с каркасно-ящичной структурой, которые могут «съесть» целые месторождения.

Анализ геологической ситуации на Индерском месторождении боратов, относимом к элювиальному [1], показывает, что для него характерны признаки типичные для кор выветривания. Продуктивная

минерализация сформировалась в кровле крупного купола сложенного каменной, калийной и калийно-магниевого солями, содержащими ангидрит и рассеянную борную минерализацию (калиборит, борацит, гидроборацит). Промышленное оруденение локализовано в гипсовой шляпе (кепроке). Выше уровня грунтовых вод руды представлены остаточным ссаибелиитом, а ниже — инфильтрационным улескситом. Ашаритовые и улескитовые колломорфные, скрыто-и тонкокристаллические образования при взаимодействии с подземными водами преобразуются в крупнокристаллические колеманитовые, иньоитовые и гидроборацитовые руды. Сравнение формул показывает, что первичные бораты в гипсовой шляпе теряют хлор и калий, остаточные минералы обезвожены, а инфильтрационные и перекристаллизованные содержат кристаллогидратную воду и становятся существенно кальциевыми. Ряд катионного замещения в боратах в процессе выветривания выглядит следующим образом: $K \rightarrow Mg \rightarrow Ca$.

Изучение вещественного состава обломочного материала присутствующего в основании «органных труб» Кунгурской Ледяной пещеры показало его значительное изменение в самом карстующемся массиве сложенном переслаивающемся пачками сульфатов и карбонатов. Здесь прослежено несколько механизмов его трансформации. Так из исходного доломита (оолитового и пелитоморфного) выщелачивается магnezальная составляющая, а известковистая постепенно перекристаллизовывается в кавернозно-друзовидный вторичный известняк. Присутствие псевдоморфоз марганцевого кальцита, родохрозита и сидерита по оолитовым субиндивидам позволяет предположить, что растворившиеся компоненты ниже по разрезу вызвали ионное замещение по схеме: доломит $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow$ марганцевый кальцит $(Ca, Mn)CO_3 \rightarrow$ кутногорит $CaMn(CO_3)_2 \rightarrow$ родохрозит $MnCO_3$. Аналогичная последовательность образования эпигенетического марганцевого оруденения по карбонатным субстратам установлена на Приполярном Урале [2]. В процессе дальнейшего преобразования соединения железа и марганца трансформируются в сульфаты (язозит) и гидроксиды. Таким образом, насыщенные сульфат-ионом инфильтрационные воды оказывают на карбонатные пачки, локализованные среди гипсов значительное воздействие. На фоне существенно преобладающего растворения происходит избирательное выщелачивание магния (дедоломитизация) и реакции замещения с образованием вторичной марганцевой и железистой минерализаций. Эти процессы способствовали увеличению порового пространства и тем самым подготавливали массив к формированию карстовых пустот.

Изучение Ординского проявления флюорита показало [4], что оно локализовано в остаточной глыбово-щелбиистой корой выветривая, сложенной вторичными карбонатными породами. Это подверженные интенсивному выщелачиванию кавернозные породы

доломит-кальцитового состава, в которых иногда отмечаются реликты (ксенолиты) исходных массивных пелитоморфных осадочных доломитов туюской пачки иренского горизонта кунгурского яруса. На многочисленных образцах прослежены фрагменты их изменения, которые могут быть выстроены в следующую генерализованную эволюционную последовательность: 1) образование доломитовых прожилков и зон перекристаллизации по системе трещин; 2) выщелачивание расположенного между прожилками пелитоморфного материала с образованием кавернозного агрегата; 3) уплотнение остаточного материала с образованием ориентированной (субслоистой) текстуры; 4) отложение вторичного доломита (сферолиты и расщепленные пинакоидально-пластинчатые кристаллы) и кальцита (ромбоэдры), которые слагают крустификационный цемент. Изучение образцов из оруденелой зоны показало, что для флюоритовых руд характерны те же ориентированно-кавернозные агрегаты с крустификационным выполнением пустот. По взаимоотношению минералов показано, что флюорит откладывался после сферолитов доломита и перед ромбоэдрами кальцита. Отмечено, что кальцит нередко содержит внешнюю зону обогащенную осколками флюорита, отражающую активизацию неотектонических подвижек, сопровождающимися, вероятно, сейсмическими событиями.

Таким образом, наблюдаемые на Ординском месторождении карбонатные породы брекчиевидного облика являются продуктом площадного выветривания, где активно проявилось выщелачивание и отложения инфильтрационной минерализации. Время формирования карбонатного реголита и флюоритовой минерализации связывается с последним неотектоническим этапом (олигоцен—настоящее время), когда массив Казаковской горы был выдвинут в зону активного гипергенеза.

Вероятно, представление о том, что выветриванию подвергаются преимущественно силикатные субстраты, а карстообразованию эвапоритовые не вполне отвечает реальности. Развитые на поверхности эвапоритовых залежей процессы лучше описываются именно гипергенным преобразованием, в котором карстовые явления выступает лишь одной из сторон.

Литература

1. *Ерёмин Н. И.* Неметаллические полезные ископаемые. Изд-во МГУ, 2004.
2. *Силаев В. И., Котова Е. Н.* Омарганцованные доломитолиты как пример эпигенетического марганцевого оруденения // Литосфера, 2005. № 1. С. 109—127.
3. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т.3. М.: АН СССР, 1962. 550 с.
4. *Чайковский И. И., Кадебская О. И., Чиркова Е. П.* Гипергенный литогенез и рудогенез в эвапоритах Казаковской горы // Горное эхо: Вестник Горного института УрО РАН. Пермь, 2010. № 3(41). С. 64—68.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПАЙХОЙСКИХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ (НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ)

Р. И. Шайбеков

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

Закономерности распределения сульфидного оруденения в габбро-долеритах Пайхойского антиклинория обусловлен эволюцией расплава. Детально этот процесс, вплоть до кристаллизации сульфидов из магмы, был рассмотрен в работах Б. А. Остащенко [2, 3].

Поскольку платинометалльное оруденение в долеритах Пайхойского антиклинория наложено на магматическую сульфидную минерализацию, то история формирования минерализации элементов платиновой группы (ЭПГ-минерализации) рассматривается нами в рамках модели генезиса сульфидного оруденения на позднемагматической и гидротермальной стадиях.

Обогащение пород ЭПГ связано с: 1) их изоморфным вхождением в структуру магматогенных сульфидов; 2) собственными минералами, выделившимися из остаточного флюидного расплава после кристаллизации главных сульфидных минералов; 3) переотложенными в составе поздних халькогенидов в ходе постмагматических преобразований.

Первая форма обогащения обусловлена вхождением платины в структуру основных сульфидных минералов. По экспериментальным данным при высокой температуре растворимость Pt и Pd как в пирротине, так и пентландите достаточно велика и перераспределение ЭПГ между этими минералами при быстром остывании не происходит [1]. Присутствие изоморфной примеси ЭПГ в ранних сульфидах пайхойских рудопроявлений свидетельствует об их кристаллизации в пределах 400–550 °С.

Вторая форма обогащения ЭПГ связана с многочисленными сульфидами, теллуридами, сульфоарсенидами, селенидами, кристаллизовавшимися позже главных магматогенных сульфидных минералов. История их формирования может быть реконструирована следующим образом. После кристаллизации твердого раствора на основе пирротина остаточные сульфидные растворы были обогащены медью, ЭПГ, Au, Ag, Te, Bi, As, Sb, Pb. Так как платиноиды не способны растворяться в халькопирите при низких температурах, то в ходе кристаллизации халькопирита (400–450 °С) происходило обособление на краях его выделений жидкости, богатой ЭПГ, As, Te, Bi, Sb. Это хорошо объясняет характерные для благородных металлов каплевидные выделения по краям сульфидных зерен. Неоднородность состава остаточного флюида объясняет и вариации состава соответствующих минеральных фаз, находящихся даже на очень небольшом расстоянии. Точную температуру их образования довольно сложно определить. Единственным критерием может служить их парагенезис с другими минералами. На основании этого критерия можно предположить, что кристаллизация остаточной обогащенной ЭПГ жидкости происходила при 375–400 °С. Кристаллизующиеся в этих условиях минеральные фазы образуют единую сульфидно-теллуридно-сульфоарсенидную ассоциацию. Для более ранних висмутотеллуридов (котульскит, платино-палладиевый

теллурид) характерны идиоморфные, каплевидные и ксеноморфные зерна.

Для позднемагматической арсенидно-теллуридной формы благородных металлов характерными являются сперрилит, самородное золото и серебро, теллуриды – алтаит, клаустолит, мелонит, гессит, для которых свойственен парагенезис с низкотемпературным сфалеритом.

Позднемагматический этап платинометалльного минералообразования нельзя ограничить четкими пределами. Однако можно предположить, что это имело место после застывания основной массы габбро-долеритовой магмы. Анализ взаимоотношений благородной минерализации, образовавшейся на этом этапе с магматогенными сульфидами Fe, Cu, Ni и Co, позволяет отнести ее к ранней ассоциации платиноидов.

Заключительный этап формирования благородно-металльного оруденения связан с ремобилизацией ЭПГ в пределах уже сформированных рудных тел, а также изменением ранее кристаллизовавшихся сульфидов под влиянием гидротермальных растворов. К этому этапу следует отнести и образование самородных фаз кобальта, свинца, золота по трещинкам в халькопирите, кобальтине, пирротине, перераспределение элементов в теллуридах, золотосодержащих и платино-палладиевых минералах, образование пирита и халькопирита второй генерации, бравоита, ковеллина и барита.

Таким образом, наиболее высокотемпературной формой ЭПГ в пайхойских габбро-долеритах является изоморфная примесь платины в сульфидах. При снижении температуры формируются собственные минералы ЭПГ, преимущественно палладиевые, и постепенно увеличивается число соответствующих минеральных фаз.

Исходя из вышенаписанного, платиноиды в пайхойских габбро-долеритах распределяются неравномерно между тремя минеральными ассоциациями: 1) ранней (магматической) халькопирит-пентландит-пирротиновой; 2) промежуточной (магматической) сульфидно-теллуридно-сульфоарсенидной; 3) поздней (гидротермальной) арсенидно-теллуридной.

Работа выполнена при поддержке гранта молодежных научных проектов УрО РАН 2011 года и программы Президиума РАН №09-П-5-1006.

Литература

1. Дистлер В. В., Дюжиков О. А. Формации сульфидных медно-никелевых месторождений // Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск: Наука, 1988. С. 166–172.
2. Остащенко Б. А. Медно-никелевое оруденение базальтоидных интрузий Центрального Пай-Хоя и условия его формирования. Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н. Сыктывкар. 1975. 219 с.
3. Остащенко Б. А. Петрология и оруденение центральнопайхойского базальтоидного комплекса. Л., Наука, 1979. 113 с.

ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА МАНИТАНЫРДСКОГО РАЙОНА ПОЛЯРНОГО УРАЛА

К. А. Штейников

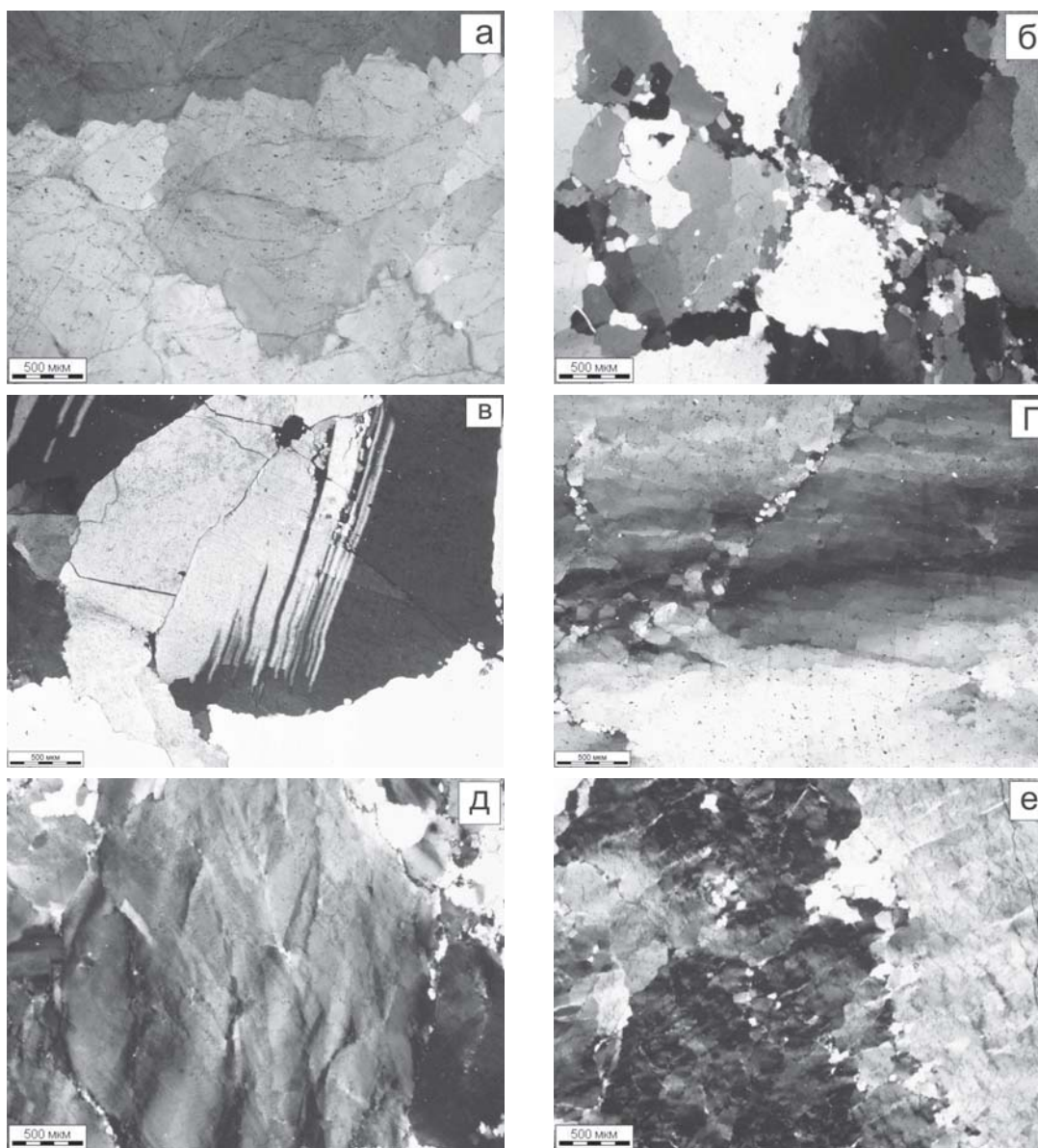
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В Манитаньрдском районе Приполярного Урала широко развиты гидротермальные кварцевые жилы, в том числе мономинеральные. Жильный кварц представляет большой интерес как потенциальное сырьё для синтеза монокристаллов, плавки стекла, получения солнечного кремния. Нами проведено изучение текстурно-структурных особенностей жильного кварца наиболее перспективных участков предварительно выделенного Лёк-Елецкого жильного поля.

Участок Базовый находится в северо-восточной части Лек-Елецкого поля. Этот участок сложен в основном породами бедамельской серии верхнего ри-

фея (эффузивы основного состава, туфы, туфопесчаники и др.) и частично — породами енганепэйской свиты (сланцы, песчаники, туфы, туфопесчаники), возраст которой оценивается как позднерифейско-вендский. В пределах этого участка отмечается самое большое количество кварцевых жил.

Жильный кварц участка гигантозернистый молочно-белый. Наблюдаемая в шлифах форма зёрен (или их фрагментов) преимущественно неправильная угловатая, реже это относительно изометричные, либо удлинённые зёрна (см. рисунок). Величина зёрен кварца достигает 2 см и более, часто ограничена раз-



Текстурно-структурные особенности жильного кварца Лек-Елецкого поля.

а — границы кварцевых зёрен; б — катаклаз по границам зёрен; в — двойникование по бразильскому закону (?); г-е — пластические деформации, катаклаз и слабая грануляция. Шлифы, николи ×

мерами шлифа. Границы зерен извилистые, ступенчатые, зазубренные, реже — ровные прямолинейные. Вдоль границ зерна нередко сильно раздроблены. Отмечаются крупные трещины, которые полностью пересекать кварцевые зерна, разбивая их на блоки, и многочисленные микротрещины. Трещины развиваются хаотично, иногда субпараллельно по отношению друг к другу. Пластические деформации, выражающиеся в особенностях погасания зерен, весьма разнообразны. В одних случаях погасание зерен равномерное, что свидетельствует об отсутствии деформаций, в других — оно волнистое, облачное. Иногда, особенно у мелких зерен, обнаруживается мозаичное погасание, являющееся следствием блочной структуры кварца. В одном из шлифов нами наблюдались структуры, похожие на двойники.

Участок Центральный находится в юго-западной части Лек-Елецкого поля. Контуры поля практически совпадают с границами периклинального замыкания Манитанырдского антиклинория. Основная часть поля сложена породами бедамельской серии нижнего структурного этажа, представленной эффузивными образованиями и осадочно-метаморфическими разностями (эффузивы основного-среднего состава, туфы и туфопесчаники, серицит-хлорит-кварцевые сланцы, углисто-глинистые сланцы и др.).

Жильный кварц в пределах данного участка крупно-гигантозернистый молочно-белый. Форма зёрен преимущественно неправильная, уплощенная, реже это удлинённо-угловатая. Размеры зёрен кварца варьируют от 7 мм до 2 см и более. Иногда весь шлиф представлен одним зерном. Границы между зёрнами неровные, извилистые, иногда глубоко вдающиеся друг в друга, зазубренные, катаклазированные. Наблюдаются отдельные открытые и залеченные трещины, зоны трещиноватости и дробления, ориентированные в разных направлениях. Погасание кварцевых зерен разнообразное. Преобладает волнистое погасание, часто ярко выраженное, а иногда едва заметное. Реже наблюдаются мозаичное и равномерное погасание. Особенностью этого участка является присутствие в крупных зёрнах отдельных полостей, сложенных мелкими, часто изометричными, зёрнышками кварца. В некоторых шлифах в малых количествах встречаются агрегаты мусковита и хлорита. Они резко отличаются высоким рельефом, аномальной интерференционной окраской и обладают системой тре-

щин, обусловленной спайностью. Отмечаются непрозрачные зерна рудных минералов.

Манита-Шорский участок расположен в юго-восточной части Лек-Елецкого поля на водоразделе руч. Маниташор и Ближнего. В геологическом отношении это поле существенно отличается от Базового и Центрального. Основная его площадь сложена породами верхнего кембрия и нижнего ордовика, представленной маниташорской свитой (кварцевые конгломераты, кварцитопесчаники с прослоями сланцев). Имеются небольшие участки с выходами пород энганпейской свиты. Осадочные породы прорваны дайковыми телами леквожского интрузивного комплекса (габбро, долериты).

Жильный кварц Маниташорского участка молочно-белый крупно-гигантозернистый. В шлифах зёрна кварца имеют неправильный, угловатый, реже изометричный, либо удлинённый облик. Обычно границы между зёрнами сложные, извилистые, ступенчатые, ровные прямолинейные. Вместе с этим, часто наблюдаются сильно зазубренные, катаклазированные границы. Размеры кварцевых зёрен достигают нескольких сантиметров в поперечнике, довольно часто они занимают всю площадь шлифа. Отмечаются многочисленные трещины, как прямолинейные, так и сложные ветвящиеся. Иногда они располагаются субпараллельно друг другу. Иногда наблюдается большое количество микротрещин. Погасание зерен равномерное, волнистое, облачное, мозаичное. Судя по особенностям погасания и вытянутости микроблоков, пластические деформации иногда развивались в разных направлениях. В единичных случаях в кварце по трещинам отмечаются включения мусковита.

Таким образом, жильный кварц всех перспективных участков характеризуется крупно-гигантозернистой структурой. Для него свойственны хрупкие и пластические деформации. Степень пластических деформаций варьирует в широких пределах, но, в общем, не очень высокая. Признаки перекристаллизации кварца под давлением (грануляция) практически не отмечаются. Очевидно, в жильном кварце присутствует большое количество газово-жидких включений, обуславливающих молочно-белый цвет, что снижает его качество как плавочного сырья. Вместе с этим, минеральные включения редки и могут быть удалены в ходе обогащательных операций.

ТЕРРИГЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ В БЕРЕГОВЫХ ПЕСКАХ ФЛОРИДЫ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Э. С. Щербаков

Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар

sherbakoved@yandex.ru

Автор настоящего сообщения много лет занимается фаціальным анализом и палеогеографией терригенных толщ среднего девона и средней юры Тимано-Североуральского региона. За это время разработана и опробована динамическая диаграмма для отложений среднего девона [4,5] и предложено использование величины $E = E_p/P_m$, т.е. эпидот-ильменитового отношения, для отложений средней юры [6]. Полученные результаты, однако, нуждались в подтверждении на примере четвертичных или современных отложений. В связи с этим, внимание привлекли работы американских геологов, изучавших прибрежные пески юго-востока Северной Америки, которые образуют длинную полосу и питаются из одного источника сноса — Южных Аппалачей и прилегающей прибрежной равнины.

Джон Мартенс [7] опубликовал статью, в которой привел результаты изучения 35 минералогических проб, собранных на пляжах Атлантического побережья на расстоянии около 900 км от г. Чарлстона до г. Майами. Пробы весом около 800 г отбирались на уровне линии верхнего прилива и выше нее непосредственно с поверхности пляжа или из закопшек глубиной 2-6 футов. Затем из навески песка в 5—10 г или же 30—40 г, при большом содержании в нем раковинного детрита, бромформированием выделялась тяжелая фракция, в которой определялись процентные содержания зерен тяжелых минералов. К ним относятся весьма распространенные ильменит, циркон, рутил, эпидот, ставролит, силлиманит, роговая обманка, турмалин, кианит, гранат, монацит.

Д. Мартенс, разделив все пробы на концентраты с тяжелой фракцией более 6 % и обычные пески и обратил внимание на то, что концентраты часто встречаются севернее м. Канаверал и только в двух пробах южнее его. В том же направлении уменьшается и гранулометрический состав песков, а именно, в песках южной части побережья фракция менее 0.07 мм практически отсутствует. Он увязал это явление с более крутым наклоном берегового склона на юго-востоке полуострова и показал, что тонкая фракция вместе с рудными минералами при транспортировке отмучивается и выносятся на такие глубины, откуда не может возвратиться на пляжи без очень сильных штормов. Таким образом, уже в работе Д. Мартенса намечилось деление тяжелой фракции на две ассоциации: «тяжелый концентрат» и акцессорные минералы обычных пляжных песков.

М. Г. Бергер в монографии «Терригенная минералогия» [1] провел корреляционный анализ и сделал вывод о том, что минералы с плотностью более 4 связаны друг с другом положительными корреляционными связями, а с минералами, обладающими меньшей плотностью их связь отрицательна, а внут-

ри группы относительно легкие минералы обнаруживают положительные связи друг с другом.

Такую отрицательную корреляцию называют «ложной», наведенной универсальным свойством процентных числовых систем. Ю. А. Ткачев [3] провел корреляционный анализ данных Д. Мартенса, предварительно пересчитав их содержания в тяжелой фракции на содержания в осадке и показал, что в этом случае все минералы кроме роговой обманки и кианита, обнаруживают друг с другом положительные связи, отражающие одновременное осаждение минералов в осадке.

Отношение эпидота к ильмениту в концентратах изменяется от 0 до 0.5, а в обычных песках достигает единицы и даже более, что позволяет разделить минералы тяжелой фракции три терригенно-минералогических ассоциации: 1) рутил-циркон-ильменитовую — «концентраты» или шлихи, 2) эпидот-ильменитовую-обычные пески и 3) ильменит-эпидотовую-пески обогащенные эпидотом. Все процентные содержания ильменита и эпидота были пересчитаны на доли их в осадке. Оказалось, что отношения эпидот/ильменит в каждой пробе остаются одинаковыми в обоих вариантах. Таким образом исследование оказалось защищенным от некорректных выводов. В. И. Ракиным было показано что все минералы, кроме кианита, подчиняются закону логнормального распределения и характеризуются близкими значениями математические ожидания, среднего квадратичного отклонения и коэффициентов вариации. Из этого следует, что главным фактором переноса и отложения песчаного материала является вдольбереговое течение, направленное с севера на юг, действие которого усложняется другими факторами (рис. 1—3).

Кривые на рис. 1 иллюстрируют флуктуации значений эпидота и ильменита в обычных песках пляжа, показанные в системе замкнутой на 100 %, поэтому создается впечатление о равномерно-прирывистом течении процесса на фоне которого обнаруживаются взаимно противоположные тенденции в распределении эпидота и ильменита.

На рис. 2, 3 распределение долей минералов в породе отражает плавное затухание процесса в направлении с севера на юг и одновременно резкое его усиление пиками ильменита. Они могут быть связаны с поступлением новых порций материала из источника сноса в устьях рек, каналов или в протоках между островами, где возникают приливно-отливные течения, но главные из этих пиков связаны с образованием «концентратов» во время штормов. К этим пикам приурочиваются не высокие содержания эпидота в разы превышающие содержание его в обычных песках. Поэтому пески с $E > 1$ следует рассматривать как «хвосты концентратов», образующихся на

Рис. 1—4. Распределение ильменита и эпидота в песках вдоль восточного берега Флориды (по Д. Мартенсу, 1935)

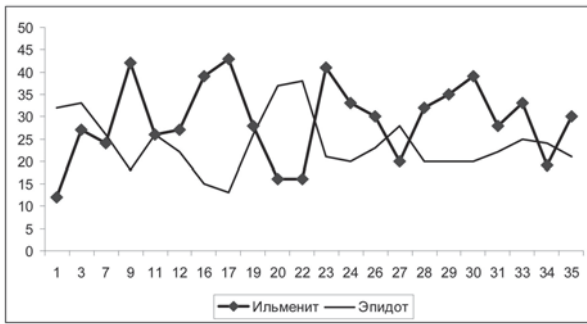


Рис. 1. Кривые распределения минералов в процентах тяжелой фракции обычных пляжных песков

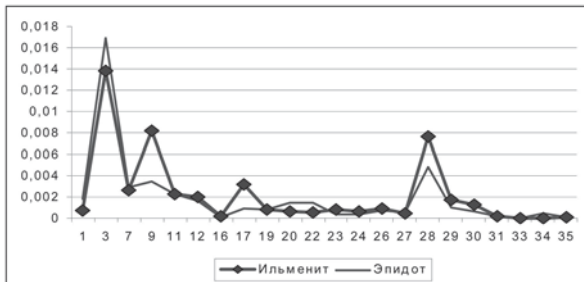


Рис. 2. Распределение долей минералов в обычных песках пляжей

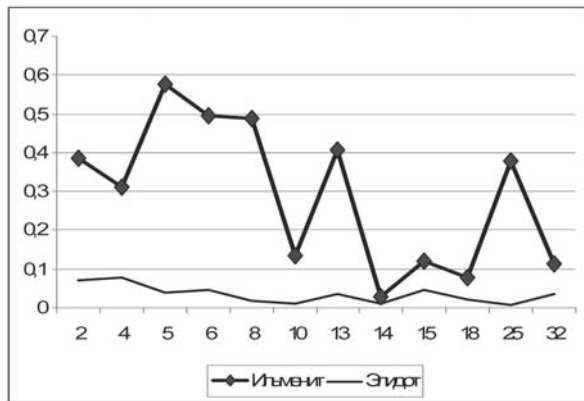


Рис. 3. Распределение долей минералов в концентратах

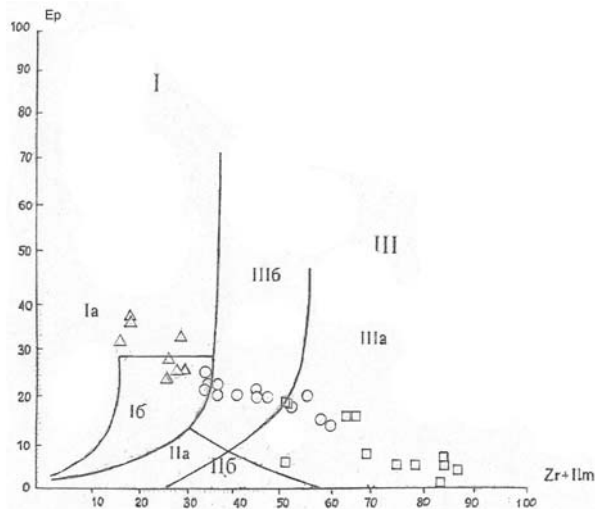


Рис. 4. Распределение минералов в процентах тяжелой фракции концентратов

заключительной стадии штормов, когда в желобах за береговым валом возникают подъемы уровня воды и образуются потоки стекающих вод [2, 8].

Все сказанное иллюстрируется расположением точек проб на динамической диаграмме, построенной на основе эпидот-ильменитового отношения в процентах тяжелой фракции (рис. 4). Поле IIIa интенсивного волнения занято значками концентратов, т.е. рутил-циркон-ильменитовой ассоциации; поле IIIб вмещает значки обычных пляжных песков или эпидот-ильменитовой ассоциации, которая в зависимости от процентного содержания тяжелой фракции может выйти за границы указанного поля; в поле Ia расположились значки ильменит-эпидотовой ассоциации возникшей вблизи устьев рек, а поле Ib соединило значки ильменит-эпидотовой ассоциации, образованной литоральными потоками.

Такое же и даже более строгое разделение полей можно получить на диаграмме, построенной по долям минералов в осадке, но этот вопрос будет рассмотрен позже, а заключая эту работу можно сказать, что отношение Er/Ilm и динамическая диаграмма продемонстрировали хорошую возможность определения динамики среды осаждения песчаного материала по терригенным минералам.

Автор выражает глубокую признательность В.И. Ракину за помощь в работе.

Литература

1. Бергер М. Г. Терригенная минералогия. М.: Недра, 1986. С. 220.
2. Рейнек Г. Э., Синех И. Б. Остановки терригенно-осадконакопления. М.: Недра, 1981. С. 439.
3. Ткачев Ю. А., Щербаков Э. С. Распределение минералов тяжелой фракции в пляжных песках п-ва Флорида по данным корреляционного анализа // Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 28—32.
4. Щербаков Э. С. Терригенный девон Северного Урала. Л.: Наука, 1976. С. 240.
5. Щербаков Э. С. О методах обработки минералогической информации, использованной при изучении россыпи Ичетью // Материалы XIV Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Новосибирск, 2010. С. 726—730.
6. Щербаков Э. С., Льюров С. В. Терригенно-минералогические ассоциации и минералы индикаторы седиментогенеза в юрских отложениях Тимано-Печорского седиментационного бассейна // Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар, 2011. С. 128—130.
7. Martens I. H. Beach sands between Charleston, South Carolina and Miami, Florida // Bull. Geol. Soc. Amer., 1935. Vol. 46. No 10. P. 1563—1596.
8. Neiheisel I. Heavy-mineral investigation of Recent and Pleistocene sands of Lower Coastal Plain of Georgia // Bull Geol. Soc. Amer., 1962. Vol. 73. No 3. P. 365—374.

**ПРИКЛАДНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ,
ГУМАНИТАРНЫЕ ФУНКЦИИ МИНЕРАЛОГИИ**

ЭНДОГЕННЫЙ АПАТИТ ИЗ ПОРОД ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА В ФОНДАХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ. А. А. ЧЕРНОВА

И. С. Астахова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

astakhova@geo.komisc.ru

Наибольшая часть коллекции эндогенного апатита представлена образцами из хрусталеносных жил Приполярного Урала с месторождений Пуйвинское, Додо, Хусь-Ойка. Изучением минеральной ассоциации хрусталеносных жил занимались многие исследователи. Первые результаты по изучению апатитовой минерализации из жил альпийского типа изложены в работах Г. Г. Лемлейна (1954), И. И. Шафрановского (1937). Большое внимание парагенезису хрусталеносных жил уделил А. Е. Карякин (1955), который доказал, что околочильное выщелачивание минералов из вмещающих пород привело к переотложению вещества в трещинах. Структурные и кристаллографические исследования проводились В. В. Букановым (1961), который обозначил таблитчатую форму кристаллов апатитов как типоморфную особенность минерала из жил альпийского типа [1].

Апатит отмечен в гранитных пегматитах в юго-восточной части п-ва Канин в районе мыса Микулкин. Формирование пегматитов отражено в работах Ю. П. Ивенсена (1961) и В. Г. Гецена. Однако детального изучения апатита из данных образований не производилось. Пегматиты залегают среди осадочно-метаморфических пород микулинской серии раннего протерозоя. Метаморфиты представлены гранат-кварц-биотитовыми кристаллическими сланцами, которые переслаиваются с гранат-кварц-биотитовыми кварцитами. Мощность тел достигает от 0.1 до 3 м. Центральная часть пегматитов сложена гранат-мусковит-кварц-полевошпатовым составом, а в зальбандах обогащена мусковитом, гранатом, апатитом и турмалином. Апатит слагает короткопризматические кристаллы салатно-зеленого или изумрудно-зеленого цвета размером 2–2.5 см [5].

В амфиболитах ханмейхойской формации на Полярном Урале апатит встречается в виде крупных удлиненных кристаллов серо-белого цвета размером от 0.7 до 7 см. Формация преимущественно сложена разнообразными амфиболитами и гнейсами. Основными породообразующими минералами амфиболитов являются плагиоклаз, роговая обманка, гранат, мусковит. Ее образование связано с амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациями первично осадочно-вулканогенных пород [6].

По результатам рентгеноструктурного анализа все исследованные апатиты относятся к наиболее распространенному в природе представителю этой группы – фторапатиту. Данный минерал относится к пространственной группе $P6_3/m$ с различными вариациями параметров элементарной решетки (a – от 9.36 до 9.39 Å, c – от 6.87 до 6.89 Å).

В эндогенных процессах минералом-концентратом летучих компонентов, главным образом F и

Cl, чаще всего является апатит. Основываясь на материалах Т. Я. Гуляевой и Е. С. Шагаловой, прослежена вариация параметров элементарной ячейки в зависимости от содержания F и Cl [4]. Только в образце апатита из амфиболитов Полярного Урала графически установлено содержание Cl (в пределах 0.05 масс. %), однако на данном этапе исследований эти результаты не подтверждены. Линейное снижение содержания F прослежено от апатита из хрусталеносных жил к амфиболитам. В этой же работе представлена формула по определению концентрации F, по которой были проведены подсчеты. Расчетные и графические результаты исследования подтвердили отнесение данного минерала к фторапатиту с содержанием F от 3.17 до 4.82 % с наибольшей концентрацией в образцах из хрусталеносных жил и пегматитов.

Результаты ранее проведенных исследований уточнили химический состав апатитов. Апатит из хрусталеносных жил можно отнести к гидроксилфторапатиту с химической формулой $Ca_{4.95}Al_{0.01}Mn_{0.01}Na_{0.04}K_{0.04}[PO_4]_3[(OH)_{0.31}F_{0.73}]$ [1].

Увеличение параметров элементарной ячейки от стехиометрических значений связывают с присутствием изоморфных примесей в структуре апатита. Следы примесей Si, Fe, Al, Ti, Cu и Zr считаются не изоморфными, а рассматриваются как посторонние, в то время как Mn, Mg, Sr, Ba и Pb являются наиболее информативными микроэлементами. В образцах фторапатита из пегматитов п-ва Канин обнаружены наиболее высокие концентрации Pb^{2+} (0.08–0.09 %). Вхождение данного элемента объясняет увеличение параметров элементарной ячейки. В этих же образцах установлено высокое содержание Cr^{3+} и Mn^{2+} , концентрация которых больше в 1.3–1.5 раз, чем результаты других образцов. С присутствием Mn связывают появление сине-зеленой окраски апатита [2]. Концентрация Ba^{2+} в апатите из хрусталеносных жил Приполярного Урала достигает наибольшего значения (до 0.1 %) и наименьшего содержания Sr^{2+} . В образцах распределение легких лантаноидов не прослежено, однако достаточно высокие концентрации Y, Yb фиксируются в апатите из пегматитов (0.02–0.025 %).

Микрокомпоненты влияют не только на параметры ячейки, но и на люминесцентные свойства апатита. Все образцы апатита были подвергнуты ультрафиолетовому облучению длиной волны 253.7 мкм. По цвету люминисценции их условно можно разделить на две группы.

В первую группу отнесены образцы апатита с ярко-желтой люминисценцией из пегматитов п-ва Канин. На спектрах ретгенолюминисценции (РЛ) данных образцов зафиксирована интенсивная ко-

локолообразная широкая полоса Mn^{+2} с переменчивым максимумом ($\lambda_{max} = 557-562$ нм). Другие полосы выражены узкими линиями, которые идентифицированы по литературным данным: Sm^{3+} (595, 603 нм), Dy^{3+} (475, 603 нм), Gd^{3+} (312 нм), Er^{3+} (543 нм) [3].

Довольно слабая люминесценция в бледно-фиолетовых тонах прослежена в остальных образцах апатита. Спектры РЛ данной группы носят аналогичный характер. Наиболее интенсивная колоколообразная полоса принадлежит Mn^{+2} с $\lambda_{max} = 562$ нм в спектрах апатитов из метаморфических пород и с переменчивым $\lambda_{max} = 556-560$ нм из хрусталеносных жил. Относительно широко выражена линия Se^{3+} (353-370 нм). Также прослежены узкие линии, которые идентифицированы по литературным данным: Sm^{3+} (590 нм), Dy^{3+} (575 нм), Gd^{3+} (312 нм), Er^{3+} (543 нм) [3].

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что основным люминогеном эндогенного апатита является Mn^{+2} . Основываясь на работах А. М. Портнова и Б. С. Горобца, тип люминесценции апатитов из пегматитов п-ва Канин, относящихся к первой группе, указывает на генетическую связь с североканинским гранитным комплексом. Все представленные апатиты из эндогенных образова-

ний можно отнести к гидроксил-фторапатиту. Дальнейшие исследования дадут возможность выявить особенности химического состава эндогенного апатита из коллекции геологического музея.

Литература

1. Буканов В. В. Апатит из жил альпийского типа на Приполярном Урале // Записки ВМО, II серия, Ч. 90, В. 5. С. 591-598.
2. Васильева З. В. Минералогические особенности и химический состав апатита // Апатиты. М: Наука, 1968. С. 31-55.
3. Горобец Б. С., Портнов А. М. Люминесценция апатита из различных типов горных пород // Доклады АН СССР, 1969. Т. 184. № 1. С. 199-202.
4. Гуляева Т. Я., Шагалов Е. С. Экспрессный рентгенографический метод определения F и Cl во фторапатитах // Ежегодник-2001. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 309-311.
5. Костюхин М. Н., Степаненко В. И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона. Л: Наука, 1987. 232 с.
6. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХРОНОЛОГИЯ АРХЕОФАКТОВ

И. Л. Болтенгаген¹, М. И. Болтенгаген²

¹Новосибирский технологический институт,

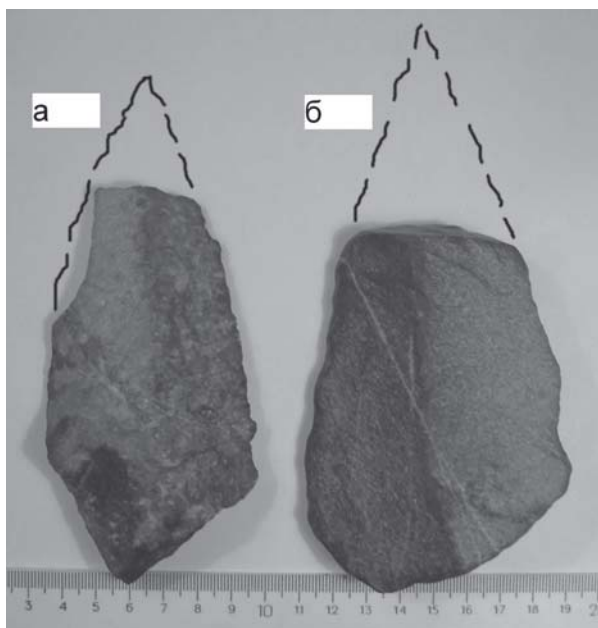
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск
homebolten@mail.ru

Методами прикладной геологии и минералогии оценивается возраст археологических находок на территории Сибири.

1. Два рубила на берегу Оби. Нередко открытия совершаются случайно, и удача предоставляет удивительные возможности пылливому уму в познании окружающего мира. На левом берегу Оби в самом центре Новосибирска летом 2007 года обнаружены два плоских камня, не представляющих на первый взгляд ничего особенного. При внимательном рассмотрении на одном из них (а) обнаружены следы ручной обработки. Об этом свидетельствуют два скошенных гладких соседних ребра в нижней части камня. При обработке использовались три способа. Первый из них — нагрев камня в пламени костра (на поверхности остались черные следы въевшийся сажи). Второй способ — обтачивание трением по другому камню аналогично тому, как выравниваются поверхности с помощью наждака. Третий — подобное работе скульптора откалывание кусочков поверхности с помощью точечных ударов другим камнем для создания необходимой формы. Ромбовидное поперечное сечение камня с острыми боковыми краями (лезвиями) свидетельствует о том, что камень был наконечником копья древнего человека. Пунктирные линии на рисунке иллюстрируют реконструкцию формы. Прямые

скошенные края, помещались в древко и обеспечивали прочность крепления, как при ударе, так и при боковой нагрузке. Отметим асимметрию этих краев. Более пологий правый край обеспечивает необходимый упор при ударе. Более крутой левый край обеспечивает необходимые прочность и устойчивость соединения с древком при боковом усилии. Рельефные выемки на поверхности служили для лучшего крепления наконечника к древку с помощью нитей растительного или животного происхождения (коры или сухожилий). Максимальная ширина равна 6 см. Наконечник сделан из кварцита, минерала не местного происхождения. Древний охотник совершал длительные походы на большие расстояния, связанные с поиском добычи при сезонных миграциях животных.

Второй (более массивный) камень со следами более грубой обработки обладает похожей формой. Максимальная ширина равна 8 см. Те же скошенные гладкие края в основании, те же ромбическое поперечное сечение, те же характерные рельефные выемки свидетельствуют об использовании камня в качестве наконечника копья (б). Твердость, прочность и жесткость материала (разновидность базальта также не местного происхождения) меньше, чем у первого камня. Следы термической обработки в пламени костра отсутствуют. Более пологая и широкая нижняя



часть свидетельствует о том, что камень мог использоваться и в качестве рубила (более широкий торец упирался в основание ладони). Оба наконечника копья были ценными вещами для их обладателей. После того, как острие наконечников откололось, обработанные камни продолжали использоваться в качестве орудия труда. Оба камня удобно держать в ладони правой руки. Первый применялся в качестве ножа или резца. В верхней части левой стороны специально изготовлена выточенная выемка для указательного пальца с целью более удобного использования камня при резании. Правой острой кромкой и сейчас после тысячелетнего захоронения в грунтовой толще можно разрезать самую толстую шкуру животного. Второй наконечник, после того как отломилось острие, использовался в качестве рубила. Об этом свидетельствуют затупленные кромки из-за многочисленных ударов о твердые предметы. Одна половина камня более темного серого цвета. Особенно в местах рельефных выпуклостей на поверхности, причем в небольшой выемке цвет камня такой же серый, как и на более светлой стороне камня. Это следы пота древнего человека, впитавшегося на глубину нескольких миллиметров. Сглажены неровности и на правом ребре камня, отполированном в результате длительной эксплуатации орудия труда в ладони правой руки. Камень использовался в качестве рубила многими поколениями.

Оба камня вызывают восхищение искусным умением древних жителей Сибири обрабатывать каменные орудия в отсутствие привычных современных стальных инструментов. Каждый, кто хоть раз пытался придать определенную форму камню с помощью другого камня, поймет, какими широкими практическими познаниями свойств разнообразных минералов обладал древний человек. Современный житель крупного города, оказавшись в той эпохе, просто не выжил бы вследствие голода и холода. Известные нам способы добывания огня — спички и зажигалки, являются по существу доведенными до совершенства гениаль-

ными изобретениями древнего человека. Это добывание огня трением и с помощью искры от удара кремня о железный колчедан.

Времена создания двух орудий труда разделены многими тысячелетиями. Так велика разница в мастерстве обработки поверхностей. Один наконечник изготовлен кроманьонцем. Второй — неандертальцем. Два камня, изготовленные в разные эпохи палеолита оказались в одном месте на берегу широкой реки на расстоянии всего десятков метров друга от друга не случайно. Этот участок левого берега Оби между двумя первыми мостами Новосибирска — железнодорожным и автомобильным — является геометрическим центром города, с которого и началось бурное его развитие около 120 лет назад. Место для железнодорожного моста Транссибирской магистрали выбрано в августе 1891 г. из-за его удобных гидрографических условий (малая ширина реки, а также удобные подходы к ее берегам). Решающим отмеченным в документах фактором была наименьшая глубина реки. Участок берега в районе села Кривошековское был выбран по местному броду для скота. Эта территория и в древние времена являлась местом сезонных миграций крупных сибирских животных, таких как туры, олени, мамонты и шерстистые носороги. Более удобного места для охоты на зверя не найти.

Точную дату, найденных на грунтовой поверхности каменных орудий, установить трудно. Тем не менее, можно высказать ряд предположений, позволяющих пояснить подходы к решению этой сложной проблемы. Отметим, что на Чукотке, на поверхности тундры найдены многие орудия труда древнего человека, изготовленные в различные периоды его эволюционного развития. Тот факт, что закопанные предметы со временем могут оказаться на поверхности, хорошо известен. В своих научно-популярных книгах по физике Я. И. Перельман описывает опыт, в котором при движении песка помещенный в него предмет постепенно выталкивается на поверхность. Сила, которая выталкивает предметы на поверхность, хорошо известна каждому. Это сила Архимеда. С увеличением глубины, вертикальное давление грунта возрастает пропорционально глубине. Поэтому давление грунта на нижнюю часть заглубленного предмета меньше, чем на его верхнюю часть. Эта разность давлений и приводит к тому, что возникает сила, действующая по направлению к поверхности. Если плотность материала, из которого изготовлен предмет, меньше плотности среды, в которой он находится, то результирующая сила (разность веса тела и силы Архимеда) выталкивает предмет на поверхность. Если больше, то тянет в глубину. В жидкости по закону Паскаля давление одинаково во всех направлениях. Поэтому помещенные в воду менее плотные предметы сразу же оказываются на поверхности. В сыпучей среде и грунте существуют горизонтальные и касательные напряжения. Поэтому сила реакции среды препятствует движению предмета. Сила сопротивления, пропорциональная скорости тела, также мешает его перемещению. Поэтому предмет в грунте смещается очень медленно. Из-за атмосферных осадков, сезонных изменений температуры, замерзания содер-

жащейся в порах воды плотность грунта постепенно изменяется. В опыте Перельмана удельный вес песка уменьшается вследствие дилатансии — увеличения объема среды при действии сдвиговых нагрузок. Предмет может медленно перемещаться вглубь или к поверхности в зависимости от сочетания всех факторов, влияющих на плотность грунта.

2. Зимовки в пещерах Хакасии. На юге Восточной Сибири в предгорьях Саян есть большое количество пещер, открытых и исследованных спелеологами. Наиболее известной из них является пещера «Кашкулакская». Она находится в Кузнецком Алатау (Хакасия); Ефремкинский карстовый участок, в 9 км от деревни Топаново на склонах горы Хошлулах, что в переводе с хакасского означает «Заячьи Уши». Глубина — 49 м, протяжённость ходов — 840 м, категория сложности 2А. Исследованиями выявлены аномалии магнитного поля. Посетители пещеры иногда испытывают страх; у многих бывают галлюцинации в виде шамана в белых одеждах. Поэтому древние жители называли ее «Пещерой Черного Дьявола». Пещера известна местным жителям с незапамятных времён. В периоды похолоданий на Земле, жители Сибири, прижатые ледниками к Саянам, использовали зимой пещеру в качестве жилища. Доказательством служит следующее обстоятельство. В пещере встречаются плоские каменные обломки кровли и бортов. Толщина одного из них около 3 см, ширина и длина — 20—30 см. Удивительным фактом является слоистая поперечная структура обломка из кальцита. Этот материал образуется в результате стекания минерализованной воды по поверхности пещер и выработок. Из кальцита созданы многие сталактиты и сталагмиты. Рост кристаллов происходит довольно быстро в сравнении с геологическими процессами. Например, вокруг вертикальной геологической скважины с постоянным притоком воды в кровле одной из выработок рудника «Комсомольский» Талнахского месторождения образовались сталактиты длиной 2—3 см. К моменту наблюдения выработка существовала около 25 лет. В этом случае скорость роста минерала можно оценить величиной порядка 1 мм/год. Еще более удивительным фактом внутренней структуры найденного обломка-пластины является чередование черных и белых слоев примерно одинаковой толщины в поперечном разрезе. Причина этого заключается в следующем. В зимний период в пещере разжигали костер для обогрева и приготовления пищи. Копоть и сажа от костра скапливались на стенках и кровле пещеры. В результате минерализации стекающей воды за год на поверхности пещеры создавался один черно-белый слой. Одна половина поперечного сечения найденного обломка (внутренняя) была чистого белого цвета. В другой (внешней, обращенной к вмещающим породам) половине поперечного сечения обломка содержалось примерно 150 черно-белых слоев. Скорость роста кристалла порядка 0.1 мм/год. Таким образом, вплоть до середины 19 века пещера служила многим людям защитой от зимней стужи в течение как минимум 150 лет. Исследование слоис-

той структуры кернов из скважин, пробуренных на поверхности пещеры, позволит изучить историю жизни людей в ней более детально. Способ датировки по черно-белым слоям кальцита на поверхности обжитых человеком пещер аналогичен способу подсчета сезонных колец на поперечном сечении деревьев.

3. Когда по Сибири бродили шерстистые носороги и мамонты. В Новосибирске есть два краеведческих музея. Один на центральной площади в одном из первых кирпичных зданий города, добродушно называемом новосибирцами домом на яйцах. По преданию сибиряки в начале 20 века при строительстве сооружения из красного кирпича в качестве связующего раствора вместо современного цемента использовали куриные яйца. Этот музей хорошо известен жителям города и многим приезжающим в Новосибирск гостям. Менее известен второй краеведческий музей, где находился скелет мамонта и ископаемые останки животных, обитавших на территории Сибири. Здесь же несколько лет назад находилась самая большая сибирская коллекция аквариумных рыб. Одним из экспонатов является кость гигантского кита, (млекопитающего животного); т. е. менее 40 млн лет назад территория Западной Сибири была морским дном. Еще два экспоната (челюсть мамонта и череп шерстистого носорога) найдены на территории Новосибирска при рытье колодца на глубине 6.5 м. Высота налегающей грунтовой толщи позволяет оценить возраст находок. По данным о глубине датированных археологических находок увеличение высоты грунтового слоя, обусловленное выветриванием, в средних широтах (Париж — Самарканд) оценивается величиной 1 см/год или 1 м/100 лет [1]. В условиях Сибири, где снег покрывает поверхность более полугодом, этот параметр в 2—4 раза меньше. Таким образом, можно утверждать, что 1.3—2.6 тыс. лет назад на сибирских просторах еще бродили мамонты и шерстистые носороги. На аналогичных и меньших глубинах найдены многочисленные рога гигантского оленя и тура. За две тысячи лет климат на территории Сибири мало изменился. Поэтому причина исчезновения этих видов животных — их полное истребление человеком.

4. Возраст кимберлитовой трубки. Алмазоносные трубки Якутии в переслаивающихся соляных вмещающих породах имеют следующую геологическую особенность¹. Изначально горизонтальные слои осадочных пород наклонены вглубь недр вокруг рудного тела. Иногда они наклонены к поверхности Земли (трубка «Мир»). Угол наклона вблизи рудного тела (непосредственно на контакте кимберлита с вмещающими породами) достигает 10 градусов (трубка «Интернациональная», г. Мирный). Объяснение заключается в следующем. Начальное расплавленное состояние магмы после остывания и кристаллизации становится твердым телом с возможностью деформироваться под действием сдвигающей нагрузки. Рудное тело в период его создания является своего рода твердеющей закладкой, заполняющей сформированное в результате прорыва магмы пространство. Если плот-

¹ Сайт в Интернете <http://www.boltengagen.narod.ru/>

ность руды больше, чем плотность вмещающей породы, то рудное тело зависает на контакте со средой. Если меньше, то сдвиговые нагрузки, распределенные на контактной поверхности, направлены к поверхности. Тяжелая трубка движется вглубь, а легкая трубка движется к поверхности вследствие ползучести горных пород. Возраст кимберлитовой трубки T оценивается по формуле $T = \eta\alpha/dgR$, где η — вязкость вмещающих горных пород; α — угол наклона пластов вблизи рудного тела; d — разность плотностей рудного тела и вмещающих пород; g — ускорение свободного падения; R — радиус трубки [2].

Выводы

1. Площадка на левом берегу Оби между железнодорожным и коммунальным мостами Новосибирска была участком охоты древних людей на мигрирующих животных и местом стоянки древнего человека.

2. Пещеры Хакасии использовались древними людьми в качестве зимнего прибежища. Обитаемость этих пещер датируется по слоистой черно-белой структуре кальцита на их поверхности.

3. В начале нашей эры на территории Сибири еще жили крупные млекопитающие, такие как шерстистые носороги, мамонты и гигантские парнокопытные (олени и туры). Эти виды животных были истреблены человеком.

4. Возраст кимберлитовых трубок оценивается геомеханическим способом по углу наклона горизонтальных слоев осадочных пород вблизи рудного тела.

Литература

1. Болтенгаген И. Л. Геомеханическая оценка возраста кимберлитовой трубки // Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: Материалы 15-ой Международной научной школы. Симферополь: Таврический национальный университет, научно-исследовательский институт проблем геодинимики, 2005.

2. <http://www.cprm.gov.br/33IGC/1352171.html>/ Boltenhagen I. Age of Kimberlite Pipe / Disk of abstracts on the 33rd International Congress (August, 2008, Oslo, Norway).

ПРЕДЕЛЫ ОБОГАТИМОСТИ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОЧК НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИИ ПО ДАННЫМ ЭПР И ИСП

Л. А. Борисов¹, В. П. Лютоеv²

¹ФГУП «Центркварц», Москва

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Существующая в России минерально-сырьевая база кварцевого сырья для плавки из-за природных физико-химических дефектов кварца и при существующих технологиях обогащения уже не удовлетворяет в полном объеме современным потребностям промышленности в особо чистых кварцевых концентратах (ОЧК). Наряду с внедрением в разработку новых типов высококачественного кварцевого сырья, например, продуктов гидротермально-метасоматической проработки кварцитов (Восточные Саяны, Бурятия), апробируются новые методы очистки кварца из традиционных источников сырья, вовлекающие новые технологии энергетического воздействия на кварц. Проводятся работы по изучению, например, плазменной и плазмохимической обработка кварцевой крупки. Физические основы и технология данных методов очистки остаются неясными, но, тем не менее, они некоторыми организациями (ФГУП «Центркварц», ОАО «Полярный кварц», ОАО «Кыштымский ГОК» и др.) апробируются на сверхвысокую глубину рафинирования сырья, в том числе и на его освобождение от следов структурных примесей.

Нами на примере более двух десятков месторождений и проявлений гранулированного, прозрачного жильного и молочно-белого кварца Южного и Среднего Урала и кварцитов Бурятии произведена

оценка изменения концентрации структурных примесей в ходе традиционного и плазмохимического обогащения крупки. Каждый из объектов был представлен 5–20 пробами.

Наличие и количество структурных элементов-примесей в кристаллической решетке кварца (Al, Ti, Ge, Fe, щелочные элементы и др.) наиболее достоверно определяются методом ЭПР. Основной структурной примесью в кварце является алюминий, гетеровалентно замещающий в решетке минерала атомы кремния. Связанные с этой примесью O^- -парамагнитные центры в виде нейтрального структурного комплекса $[AlO_4]^0$ прослеживаются методом ЭПР во всех фазах термических трансформаций кварцевых концентратов в стекло и выступают в качестве зондов структурной чистоты оксида кремния (рис. 1). Сложности концентрационных определений структурных примесных элементов в кварце с применением метода ЭПР в основном обусловлены электронно-дырочным характером парамагнитных состояний примесных центров, реализующихся в различных атомных конфигурациях. Используемая методика измерений методом ЭПР описана в статье авторов «Определение содержания структурных примесей в концентратах ОЧК методом ЭПР (южно-уральские месторождения гранулированного кварца)» настоящего сборника.

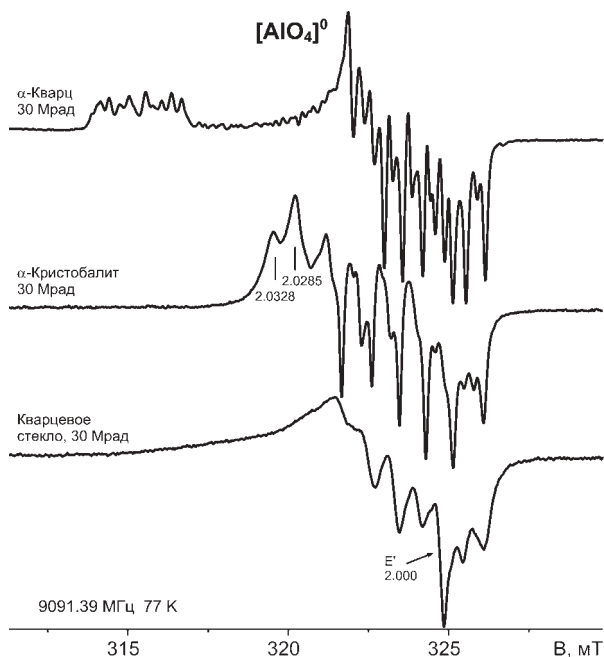


Рис. 1. Спектры ЭПР $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров в кварце Кузнецкого месторождения, в полученных из него кристобалите и стекле. Доза гамма-облучения 30 Мрад

Методом ИСП-спектрометрии (ФГУП ЦНИИГРИ, Москва) содержание элементов-примесей определено в лабораторных пробах (ЛП), прошедших процедуру подготовки к анализу по следующей схеме: термоотжиг, дробление и грохочение с выделением фракции 5–20 мм, затем последовательно производились фотометрическая сепарация, измельчение до фракции 0.1–0.4 мм, магнитная и электромагнитная сепарация, обработка в 16 % HCl. На рис. 2 представлена диаграмма распределения валовых концентраций примеси Al в пробе и ее структурной части, определенной методом ЭПР. Фигуративные точки диаграммы представляют среднее значение и диапазон варьирования измеренных величин в пределах кварцевого объекта (месторождения или жильного тела). Практически во всех случаях ЭПР выявляет более низкие концентрации и они оказываются значительно более однородными для разных проб с одного объекта, нежели данные валовому содержанию в них алюминия. Сопоставимые по величине концентрации структурного и валового алюминия получены лишь для некоторых объектов гранулированного кварца. Полное очищение от минеральных примесей в пробах молочно-белого, прозрачного жильного кварца и кварцитов, а также ряда месторождений гранулированного кварца не достигается, хотя некоторые из них могут иметь предельно низкое содержание структурной примеси.

Дальнейшее изучение технологических свойств кварцевого сырья проводилось на материале малых технологических проб (МТП) по различным схемам обогащения. Полученный кварцевый концентрат подвергался финишной доводке плазмохимическим методом на различных энерго-мощностных режимах работы плазмотрона и различных режимах скорости подачи материала. На каждой из стадий было произведено определение структурных примесей Al, Ge и Ti методами ЭПР (рис. 3). Структурная примесь ти-

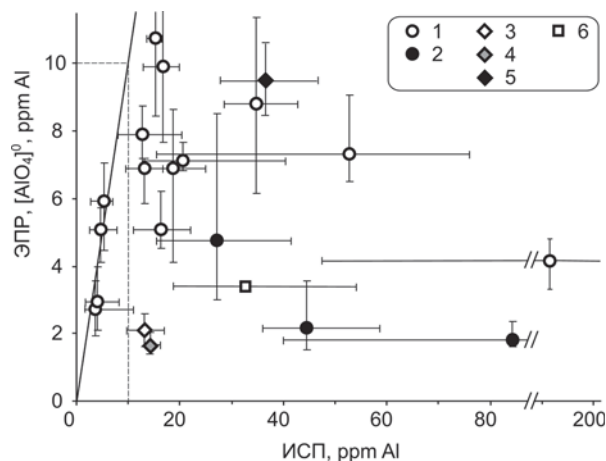


Рис. 2. Соотношение между концентрациями примесей алюминия, определенным ИСП и ЭПР в концентратах ОЧК из кварца гранулированных жил (1 — Челябинская обл., 2 — Свердловская обл.); молочно-белых и прозрачных жил (3 — Челябинская обл., 4 — Башкирия, 5 — Оренбургская обл.); гидротермально-метасоматически измененных кварцитов (6 — Башкирия). Маркер — среднее значение для кварца месторождения или жильного тела, крест — диапазоны варьирования

тана выявлена эпизодически в концентрациях не более 0.6 ppm Ti, в основном в пробах с повышенными содержаниями структурного алюминия. Структурные примеси германия имеют более широкое распространение в кварце разных месторождений и также тяготеют к кварцу с повышенными концентрациями алюминиевых центров.

Сопоставление результатов ЭПР-оценок для проб, прошедших разные стадии обогащения, однозначно показывает, что содержание структурных примесей в кварце является величиной довольно постоянной для конкретных объектов (рис. 3). На их содержание практически не оказывают влияния различные операции обогащения, включая плазмохимические методы. Таким образом, на представительной выборке показано, что выявляемые ЭПР-спектроскопией концентрации структурных примесных центров могут служить мерой предела обогащения кварцевых концентратов и прогнозирования их финишного качества.

По результатам лабораторно-технологических исследований МТП, определения содержания в них структурных примесей, газовой-жидких включений и опытных плавков были выделены ряд объектов, потенциально пригодных для получения ОЧК концентратов для наплава высококачественного кварцевого стекла и восстановления поликристаллического кремния. Согласно данным ЭПР-спектроскопии, кварц этих объектов при условии тщательной очистки от минеральных примесей, может быть использован для производства сортов концентратов КГО-2 — КГО-6 (рис. 3) в соответствии с основными требованиями к кварцевому сырью для наплава кварцевых стекол (ТУ 5726-002-11496665-97).

Работы выполнялись при финансовой поддержке интеграционным проектом № 09-И-45-3002 фундаментальных исследований УрО РАН и грантом президента РФ поддержки ведущих научных школ НШ-7198.2010.5.

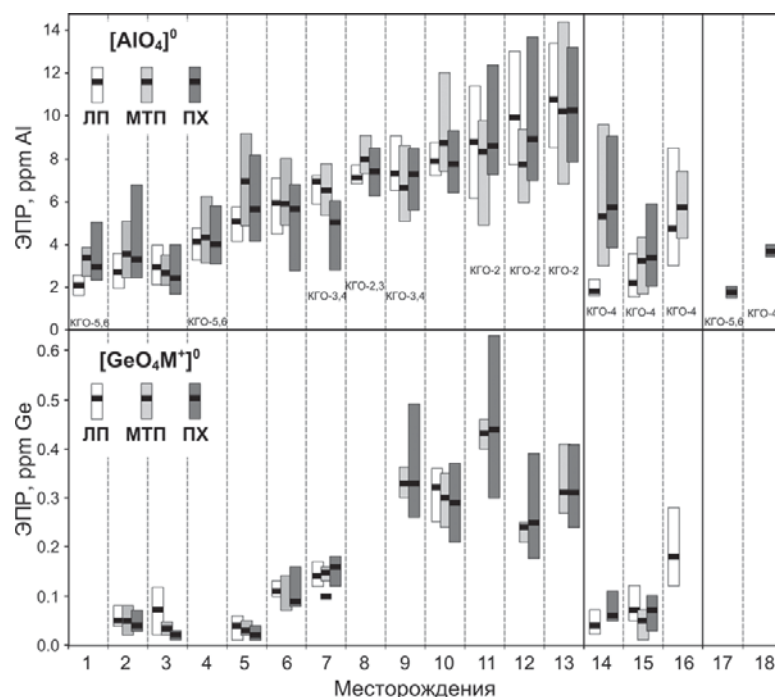


Рис. 3. Средние значения и диапазоны варьирования примесных центров Al и Ge в концентратах ОЧК (ЛП), пробах традиционной схемы обогащения (МТП) и дальнейшей плазмохимической обработки (ПХ). Месторождения прозрачного, молочно-белого (1, 18), гранулированного (2–17) жильного кварца, суперкварцита (19) Челябинской (1–13), Свердловской областей (14–16) и Бурятии (17, 18):

1 — Пугачевское, ж. 25; 2 — Таштыбутакское, ж. 1704; 3 — Баландинское; 4 — Кыштымское, ж. Беркутинская; 5 — Черкасинское; 6 — Таштыбутакское, ж. 1603; 7 — Верхне-Уфалейское, ж. 59; 8 — Агордяшское, ж. 321; 9 — Маукское, ж. 20; 10 — Таштыбутакское, ж. 7; 11 — Аргазинское, ж. 144; 12 — Иткульское, ж. 417; 13 — Кундравинское, ж. 5323; 14 — Придорожное, ж. 4; 15 — Зеленодольское, ж. 61; 16 — Дедогорское, ж. 12; 17 — Караяновское, ж. 17; 18 — Бурал-Сарды

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФТОРОФОСФАТОЦИРКОНАТОВ ЦЕЗИЯ И РУБИДИЯ

Н. Н. Борозновская¹, М. М. Годнева²

¹Томский государственный университет, Томск; *boroznovskaya@mail.ru*

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты; *motov@chemy.kolasc.net.ru*

Улучшение свойств рентгенолюминофоров и поиск новых материалов для них является актуальной задачей в связи с возрастающей потребностью в преобразователях рентгеновского излучения в видимое. Известно, что фтористые и сульфатные соединения обладают РЛ [1], но для соединений элементов подгруппы титана с фтором и фосфатной группой данные по РЛ отсутствовали. Ранее нами были получены широкополосные спектры РЛ сложного характера для ряда синтезированных фторо- и фторосульфатоцирконатов [2, 3]. Центры свечения, ответственные за РЛ, были приписаны собственным дефектам — возбужденным состояниям F* и O*. Представляло интерес изучение природы люминесценции фторофосфатных (ФФЦ) соединений.

Минералы синтезировали при комнатной температуре в системах $MeO(NO_3)_2-H_3PO_4-HF-MF-H_2O$, где Me—Zr; M—Rb, Cs прямым осаждением из растворов введением фторидных составляющих, а затем фосфорной кислоты. Были получены спектры рентгенолюминесценции (РЛ) в оптическом диапа-

зоне длин волн для ряда ФФЦ с Rb и Cs. Спектры РЛ записаны с помощью установки, собранной на базе монохроматора МДР-12 и сменных ФЭУ-79, 100. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка БСВ-2 от аппарата УРС-55 с Mo-антикатодом. Установлено, что ФФЦ при рентгеновском возбуждении дают широкополосные спектры с максимальным излучением в диапазоне 300–370 нм (см. рисунок).

Уменьшение доли фторидной составляющей ZrF_4 и замещение фтора на PO_4 -группу вызывает смещение полосы излучения в сторону длинных волн (для сравнения: у Rb_2ZrF_6 максимальное излучение на 305–313 нм).

Среди ФФЦ с Rb наибольшей интенсивностью излучения обладает соединение $Rb_3Zr_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$. Другие, содержащие воду, излучают менее интенсивно. Тройная соль $ZrF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$, кристаллы которой высоко симметричны [4], имеет низкую интенсивность РЛ (рис. 1 и табл.). Видимо, более высокую РЛ следует ожидать с понижением симметрии.

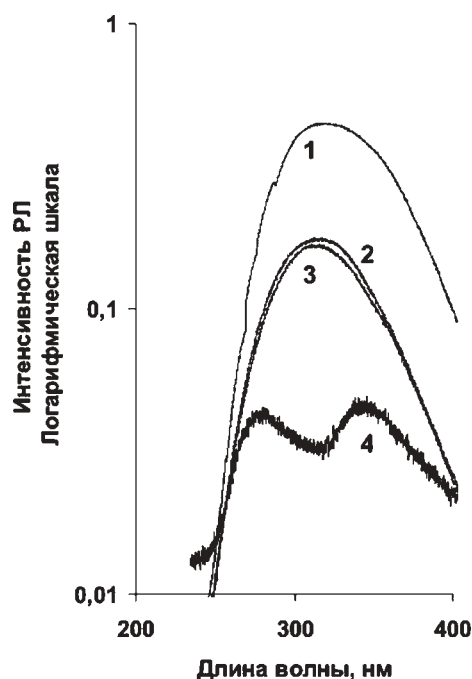


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции ФФЦ Rb: 1 — $\text{Rb}_3\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$, 2 — $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$

Интенсивность излучения ФФЦ, вероятно, может быть дополнительно повышена за счет укрупнения частиц и допированием, а также путем удаления воды в результате предварительной термической обработки. Роль нагрева показана на примере ФФЦ с Cs (см. таблицу). Таким образом, значительным излучением, сопоставимым с излучением некоторых люминофоров обладает $\text{Rb}_3\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$, причем без предварительного прогрева. Рассмотренные ФФЦ с цезием имеют высокую интенсивность РЛ только после предварительной термической обработки: $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (510 °C), $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (200–400 °C), $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (200–970 °C), $\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (630 °C). Как видно из таблицы, интенсивность РЛ ФФЦ с цезием растет по мере увеличения температуры нагрева. Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для ряда ФФЦ по сравнению с излучением фторидов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе. Причем после предварительного прокаливания этот сдвиг может усиливаться за счет создания дополнительных возбужденных состояний анионной части соединений. Преимуществом ФФЦ по сравнению с фторидами являются их большая термостойкость и устойчивость к растворению.

Люминесцентные характеристики фторофосфатоцирконатов Rb и Cs

Минерал	Температура нагрева, °C	Диапазон максимального излучения, λ, нм	Интенсивность РЛ, отн.ед.
Rb_2ZrF_6	20	305–313	0.300
$\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	20	310–320	0.170
$\text{Rb}_3\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$	20	318–320	0.450
$\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	310–320	0.175
$\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$	20	270–286 337–350	0.008 0.009
Cs_2ZrF_6	20	305–320	0.590
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	330–340	0.035
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	400	330–340	0.080
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	510	335–340	0.350
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	200	300–303	0.400
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	400	303–307	0.530
$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	300–308	0.043
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	200	308–314	0.117
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	450	303–309	0.218
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	970	315–336	0.430
$\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	630	312–320	0.443
$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200	363–370	0.036

Литература

1. Schulman J. H., Kirk R. D. Luminescence of sulfur centre in alkali halides and other inorganic solids // Solid State Comm. 1964. V.2. P. 105–108.
2. Годнева М. М., Мотов Д. Л., Борозновская Н. Н., Клишкин В. М. Синтез фтористых соединений циркония (гафния) и их рентгенолюминесцентные свойства // Журн. неорган. химии, 2007. Т. 52, № 5. С. 1–6.

3. Борозновская Н. Н., Годнева М. М., Мотов Д. Л., Клишкин В. М. Синтез и люминесцентные свойства сульфатофтороцирконатных (гафнатных) соединений щелочных металлов и аммония // Неорган. материалы. 2007. Т. 43, № 4. С. 490–494.
4. Годнева М. М., Кузнецов В. Я., Мотов Д. Л. и др. Фазаобразование в системе $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$. Разрез $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 0.5$ // Журн. неорган. химии, 2009. Т. 54, № 12. С. 2086–2090.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ ИМ. А. Е. ФЕРСМАНА: ИСТОРИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ, ПРОСВЕЩЕНИЕ

В. К. Гаранин

Минералогический музей РАН, Москва

vgaranin@mail.ru

Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана имеет многовековую уникальную историю и принадлежит по сути своей истории, уникальным коллекциям (шедеврам природы) и людям, делавшим эти историю и создававшим прекрасные коллекции минералов, не только к национальному достоянию России, но и к мировым музейным шедеврам.

В поступательном развитии музея принимало участие огромное количество известных людей на протяжении многих сотен лет. Без всякого сомнения, музей развивался, совершенствовался, обогащался минералами, коллекциями, идеями, но для чего? Это что ради прихоти царей, ради самосовершенствования, ради научных открытий? Конечно, и для этого, но в главном это мощнейший вклад в интеллектуальное развитие страны, знаний людей, населяющих эту страну, в совершенствовании мира и мироздания.

Развитие Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана, по моему мнению, сегодня в современном развитии общества должно быть комплексным, сбалансированным, имеющим ясную перспективу. Заметим, что у нас в России достаточно много минералогических музеев. Практически в каждом университете, где есть Геологические факультеты, кроме того и в каждом геологическом институте, есть свои минералогические музеи или минералогические отделы геологических музеев. Все они имеют свою историю создания и развития. Практически все они закрытые, т.е. не предназначены для широкой публики. Этим минералогический музей им. А. Е. Ферсмана резко отличается от большинства геологических и минералогических музеев России. Это публичное просветительское учреждение! Но с другой стороны музей относится к Российской академии наук, а это значит, что музей является научно-исследовательским учреждением.

Таким образом, **минералогический музей им. А. Е. Ферсмана это научно-просветительное учреждение.** И эту роль музей выполнял практически со дня своего создания. Только в самом начальном этапе развития музея он был кабинетом коллекций минералов без функций научного их изучения и просветительских целей. Затем проявился интерес к познанию минералов, к осмыслению их происхождения, а значит, появились желание и возможности показать все эти собранные коллекции минералов обществу. И с этого момента ведет свое начало научная систематизация коллекций минералов и их углубленная и систематическое изучение.

Сегодня в программе развития Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана заложено несколько важнейших направлений развития.

1. Во-первых, естественно дальнейшее развитие Минералогического музея в качестве музея. Это «ком-

плектование, хранение, изучение и популяризация минеральных объектов, памятников естественной истории». В этом направлении необходима научная организация всех форм сбора объектов от полевых экскурсий до обмена минералогическими объектами с другими организациями. Особо стоит задача совершенствование работы по поиску и приему частных уникальных коллекций со своей историей создания этих коллекций. Музей был, есть и будет центром, вокруг которого группируются коллекционеры и любители камня. Мы знаем, что частные коллекции впоследствии нередко пополняют музейные фонды, придавая им статус самостоятельных экспозиций.

Несомненно, должна развиваться **научная организация музейных фондов.** Фонды музея составляют основу для реализации ведущих направлений музейной деятельности, используются как источниковая база профильных музеев научных дисциплин, которые должны расширяться.

2. Во-вторых, научно-исследовательская работа. Одно из важнейших направлений деятельности музея. Разработана программа развития научных исследований на базе коллекций минералов из собрания музея, научные сотрудники музея занимаются не только **вопросами систематики минералов и их типоморфных характеристик, генетической минералогии, но смежными вопросам минералогии, касающимися различных аспектов генезиса руд, рудных залежей, месторождений, разнообразных пород.** В музее издается базовый научный журнал «Новые данные о минералах». Особое место в научной деятельности музея занимают научные семинары и конференции. Музей регулярно организывает различные научные мероприятия от кружков, семинаров по основным проблемам минералогии до конференций. Музей активно участвует в работе Московского минералогического и Российского минералогического обществ.

При этом необходимо постараться взять на себя инициативу в объединении природоведческих музеев (в том числе и минералогических и геологических в вузах и институтах) **в единое научное и информационное пространство, устраивая, например, конференции на тему «Роль природоведческих музеев в интеллектуальном развитии общества» или активно работая в подобных конференциях, организуемых другими организациями, например, в той, которую ежегодно организует Национальный музей «Земля и люди (София, Болгария)».**

Напомню, что важнейшим направлением научно-исследовательской работы музея — **музейное источниковедение** (изучение музейных предметов и коллекций не только как исторических источников, но и рассмотрение их эстетических свойств); развитие те-

ории и методики экспозиции; музейная педагогика (педагогические аспекты передачи информации, социологические исследования, проблемы воспитания историей и т.п.). Это очень интересное направление и оно в Минералогическом музее должно всемерно и активно развиваться. Особо стоит упомянуть научное отношение к истории создания уникальных камнерезных изделий, многие из которых принадлежат к мировым шедеврам, например, изделия фирмы Фаберже, флорентийские мозаики и др. Очень интересное и перспективное направление — взаимосвязь географии минералов и их названий.

3. Очевидно, что в любом современном крупном музее должна быть необходимая лабораторная база. Особенно это касается минералогических музеев. В этом отношении Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана должен стоять на особом месте по оснащению современными исследовательскими приборами. Ведь данный музей входит в пятерку самых крупных музеев мира по количеству и разнообразию минеральных видов, представленных в фондах музея. С одной стороны в музее должно быть необходимое современное исследовательское оборудование, которого, к сожалению, нет, а с другой стороны необходимо использовать и приборную базу университетов и академических институтов на взаимовыгодных условиях, расширяя научное сотрудничество, через научных сотрудников, студентов и аспирантов, которые выполняют свои работы на материале музея частично или полностью. Научной работе в музее должно уделяться всемерное внимание, т.к. минералогический музей — это институт минералогии, в котором решаются важнейшие вопросы систематики минералов, генетической минералогии, тонкой структуры минералов, типоморфных особенностей состава минералов, разнообразия минеральных видов минералов и другие, в общем виде это генотип минералов со всеми вытекающими отсюда последствиями для развития культурного наследия мировой цивилизации.

4. Важнейшая часть функции музея это просветительская работа, которая в музее ведется постоянно. Экскурсии, выставки, выезды в другие города и страны с коллекциями минералов. Все это у музея есть. Эта работа требует больших организаторских навыков, ведь речь идет не только об организации экскурсий в самом музее. Это чтение лекций с показом фото- и киноматериалов о месторождениях минералов и

добыче коллекционных образцов, об экспозициях других музеев, регулярно организованные тематические выставки в школах, университетах, в краеведческих музеях других городов. Это использование интернета, **возможностей современных информационных технологий**. Вот здесь надо посмотреть резервы. Особо стоит попробовать возможность использования телевидения. Для этого есть возможности и их необходимо использовать в полной мере. Необходимо и далее развивать просветительскую работу, начиная со школы, участвовать вместе с МГУ и другими университетами в организации олимпиад, фестивалей науки и других форм организации творческой работы молодежи, которая затем поступает в университеты, в том числе и на геологические факультеты.

Вообще, цепочка школа — музей — вуз — академический институт — это стратегическое направление в интеллектуальном развитии общества.

Музеи — это атомы интеллектуального базиса страны и чем крепче они связаны в структуре общества, тем выше интеллектуальный базис России. А ведь деградация общества медленно нарастает, это все хорошо видно. И, прежде всего, музеи, театры, университеты являются мощными барьерами на пути деградации общества.

И здесь хочется вспомнить великие слова В. И. Вернадского: «Чем страна культурнее, тем отзывчивее и внимательнее относится общество к окружающим его природным явлениям, тем шире и полнее участие его в общей мировой, научной работе. В идеале, очевидно, стоит приобщение каждого человека, каждого члена общества к научной работе, которая доступна всем и по бесконечности природных процессов дает поле работы для всякого. Участие в этой работе открывает каждому новые стороны мира, вызывает в нем к жизни глубокие стороны его сознания. Как религия, так и наука — есть достояние всех».

Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана национальный музей, выполняющий наряду с другими музеями, театрами, галереями важнейшую функцию эстетического и интеллектуального воспитания людей и общества в целом.

Таким образом, Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана является таким же национальным достоянием России как Эрмитаж, Мариинка, как «Газпром», если хотите! Именно так мы и должны рассматривать Минералогический музей сегодня и в будущем.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В МИНЕРАЛАХ БАРИТОВЫХ РУД

В. А. Гревцев, Т. З. Лыгина

ФГУП ЦНИИГеолнеруд, Казань

oai@geolnerud.net

Традиционные исследования методом ЭПР тонкодисперсных полиминеральных систем, представленных баритовыми рудами, включают в себя определения типов и содержаний парамагнитных центров (ПЦ) — собственно баритовых и в составе сопутствующих минералов: парамагнитные ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} , ион-радикалы O^- и SO_3^- , а также электронно-дырочные центры (ЭДЦ) типа E_1' в кварце. Методические приемы рассмотрены на примере нескольких месторождений баритовых руд (Ансайское, Хойлинское, Чиганакское, Толчеинское, Кутень-Булукское, Хатын-Камальское).

1. Спектры ЭПР от ионов Fe^{3+} в составе железосодержащих минералов (пирит, глинистые минералы, оксиды и гидроксиды железа) заметно отличаются интенсивностью, формой, шириной и асимметрией линий, значениями g-факторов. Такой набор неопределенностей создает дополнительные трудности в интерпретации результатов исследований. Тем не менее качественный анализ ионов Fe^{3+} в составе баритовых руд оперативным методом ЭПР вполне приемлем.

2. Более определенные данные получены при исследовании карбонатов в составе баритовых руд. Посредством регистрации и расшифровки спектров ЭПР от ионов Mn^{2+} , изоморфно входящих в кристаллическую структуру кальцита и доломита вместо Mg^{2+} и Ca^{2+} , определяют содержание Mn^{2+} в широком интервале отн. ед. Коэффициент корреляции между содержанием CO_2 (карбонатной составляющей) по данным химического анализа и концентрацией Mn^{2+} по данным ЭПР составляет $R = 0.85$. Повышенное содержание Mn^{2+} отмечено в пробах Ансайского месторождения, а в пробах Хойлинского,

Чиганакского и Хатын-Камальского месторождений спектры Mn^{2+} не зафиксированы. Большинство из исследованных проб идентифицированы как доломит, и лишь в семи пробах Ансайского и Толчеинского месторождений карбонат относится к слабо окристаллизованному кальциту.

3. Кислородные (O^-) и сульфатные (SO_3^-) центры, присутствующие в баритах, отражают дефектные центры кристаллической структуры минерала BaSO_4 . На рис. 1 отчетливо выделяются три области концентрации этих центров для баритов пяти месторождений. Нижнюю область можно отнести к гидротермальному типу руд (№ 1 ÷ 22); верхнюю — к гидротермально-осадочному (№ 29 ÷ 34); срединное положение занимают пробы № 23 ÷ 28 гидротермально-метасоматического типа [1—3].

4. Концентрации описанных выше кислородных и сульфатных парамагнитных центров приведены в относительных (условных) единицах. Эти единицы измерения приемлемы в пределах одной лаборатории (организации) при соблюдении одинаковых условий съемки спектров на одном и том же радиоспектрометре. Для унификации количественных определений, проводимых на различной аппаратуре и в разных организациях, необходимо приводить содержание ПЦ в абсолютных единицах «спин на грамм» (спин/грамм), принятых в радиоспектроскопии. В таблице приведен пример такого перевода единиц измерения.

5. Известно, что разнообразие парамагнитных центров и вариации интенсивностей линий спектров ЭПР обеспечиваются уровнем радиации и структурно-текстурными особенностями баритов [4]. В определенной степени это подтверждено исследованиями

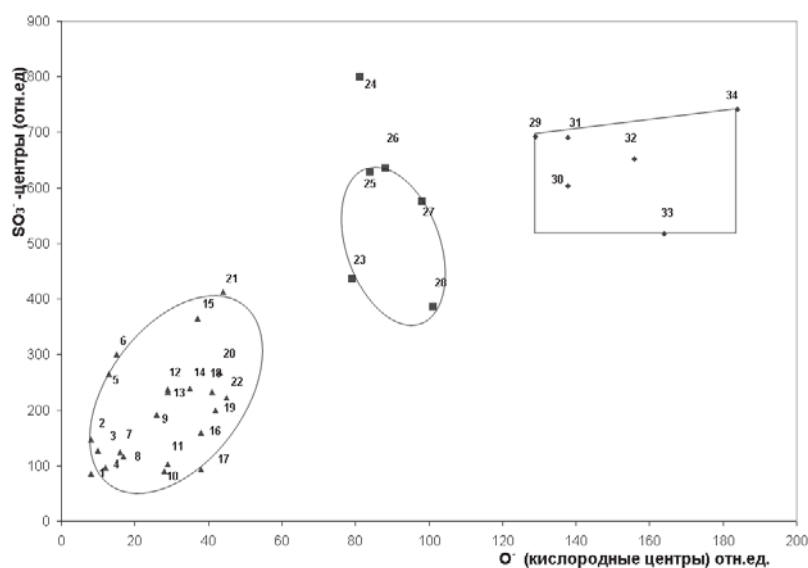


Рис. 1. Содержание парамагнитных центров O^- и SO_3^- (отн.ед.) в пробах баритовых руд месторождений: Ансай (№ 1, 4, 16); Кутень-Булукское (№ 18, 19, 20, 23, 30—33); Толчеинское (№ 11, 12, 22, 24—29, 34); Хойлинское (№ 7—10, 13, 17, 21); Чиганакское (№ 2, 3, 5, 6, 14, 15)

Содержание парамагнитных центров в контрольных пробах баритовых руд, приведенное в единицах «спин/грамм»

№ п/п	Шифр пробы	Содержание ПЦ			
		O [•] отн. ед.	O [•] сп/г 10 ¹⁶	SO ^{3•-} отн. ед.	SO ^{3•-} сп/г 10 ¹⁶
1	Ан - 202/8а	3.1	1.7	71.5	39.3
2	Ан - 206/2	2.1	1.16	64.0	35.2
3	Ан - 205/14	2.2	1.2	47.0	26.0
4	ХТ - 103	1.16	0.64	4.4	2.4
5	ХТ - 104	0.93	0.51	5.3	2.9
6	ХТ - 26	0.18	0.1	3.2	1.8
7	Г - 6	0.48	0.26	9.4	5.2

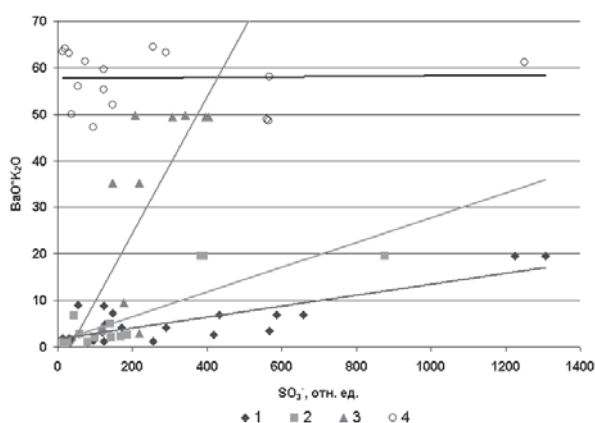


Рис. 2. Диаграммы соотношений между концентрацией ион-радикалов $SO_3^{\bullet-}$ и параметром $(BaO \cdot K_2O)$, характеризующим локальное γ -облучение проб барита из баритовых руд различного генезиса изотопами K^{40} , входящими в состав компонентов руд

гипотетического локального облучения барита (в процессе формирования минерала) изотопами K^{40} в составе глинистых и гидрослюдистых компонентов руд. Контактное взаимодействие частиц барита с калий-содержащими минералами должно проявиться в спектрах ЭПР, где регистрируемая концентрация радиационно стимулированных ПЦ определяется дозой облучения и дисперсностью частиц барита. Проверка этой гипотезы основана на данных о содержании бария, калия, ион-радикалов $SO_3^{\bullet-}$ и текстурных характеристиках анализируемого каменного материала. Изучена взаимосвязь концентрации центров $SO_3^{\bullet-}$ с величиной «интегрального» параметра $(BaO \cdot K_2O)$ для монофракций, выделенных из текстурно различных частей баритосодержащих проб. Пробы выделены из трех типов руд: (1) — существенно баритовый, (2) — карбонатно-баритовый и (3) — карбонатно-кремнисто-глинисто-баритовый типы. Из диаграммы (рис. 2) очевидна явная разница как в значениях параметра $(BaO \cdot K_2O)$, так и в содержаниях парамагнитных центров. Наиболее выражены эти различия на графиках

как для проб карбонатно-кремнисто-глинисто-баритового типа руд. Практически постоянно ведет себя линия тренда для этих же проб без учета влияния K_2O (график 4 — только соотношения $SO_3^{\bullet-} \leftrightarrow BaO$). Функции линейной корреляции для каждого типа баритовых руд: (1) $1.71 + 0.012x$ ($R = 0.83$); (2) $1.16 + 0.027x$ ($R = 0.83$); (3) $-4.8 + 0.15x$ ($R = 0.71$); (4) только с BaO : $57.8 + 0.47 \cdot 10^{-3}x$ ($R = 0.03$).

Таким образом, с помощью метода ЭПР может быть введен в число дополнительных типоморфных признаков спектроскопический параметр, характеризующий особенности реальной кристаллической структуры барита и условий его формирования [4]. Однако, следует тщательно сопоставлять регистрируемые значения ЭДЦ с реальным фазовым составом баритовых руд и, в первую очередь, с калийсодержащими минералами. Отметим, что на данном этапе исследований нами не выявлено четкой зависимости концентрации ПЦ от содержания другого изотопа в составе руд — Sr^{90} .

Литература

1. Ахманов Г. Г., Харитонова Р. Ш., Гревцев В. А. Генетическая классификация баритовых руд Ансайского месторождения методами ЭПР и радиометрии // Теория и методология минералогии: Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Сыктывкар, 1985. С. 153–154.
2. Силаев В. И., Назарова Г. С. Способ определения типов баритосодержащих месторождений методом ЭПР. Заявка на изобретение 401299/31-25 от 26.12.85.
3. Гревцев В. А., Ахманов Г. Г. Применение метода ЭПР для определения генезиса баритовых руд // Проблемы прогноза, поисков и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых: Тез. докл. II Всесоюзной конференции. Казань, 1986. С. 36–37.
4. Лыгина Т. З., Ахманов Г. Г., Власов В. В. и др. Исследование баритовых руд комплексом физико-химических методов (методические рекомендации). Казань: МПР, ЦНИИгеолнурд, 2004. 96 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫБОРУ СВЯЗУЮЩЕГО И ЗЕРНОВОГО СОСТАВА КВАРЦИТНЫХ МАСС ДЛЯ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

А. С. Завёрткин

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

inina@krc/karelia.ru

Индукционные печи имеют широкое применение в литейном производстве [1–4]. Основной спекающей добавкой для кислой футеровки индукционных тигельных печей является борный ангидрид или H_3BO_3 . В процессе исследований был сделан выбор связующей добавки для различных температур службы этих печей, данные приведены на рис. 1.

Количество связующего борной кислоты или борного ангидрида к карельскому и первоуральскому кварциту было установлено опытным путём (тигельный метод). Образцы пропитывали металлом и шлаком. Для шихты 0–3 мм при плавке чугуна в лабора-

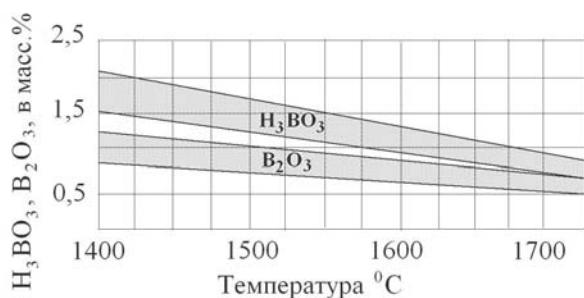


Рис. 1. Выбор количества спекающей добавки в зависимости от температуры службы индукционной тигельной печи

торных тиглях, при введении 1.0–1.5 % связующего при температуре чугуна 1350–1450 °С и выдержке расплава в тигле в течение 1.2 и 4 ч, была получена минимальная зона пропитки футеровки тигля металлом и шлаком.

Взаимодействие с SiO_2 зависит от того, в каком соединении вводили B_2O_3 и производили его смешение

в сухом или во влажном состоянии, так как борная кислота летуча с парами воды. Поэтому при использовании кварцитных футеровочных масс порошок кварцита подвергают сушке до остаточной влажности не более 0.3 %. Эта операция проводится с целью сохранения связующего в составе футеровочной массы.

Для снижения летучести связующего взамен борной кислоты вводили бораты кальция и магния. Свойства футеровочной массы с добавками боратов приведены в таблице.

При температуре 1450 °С и добавке 1.0 % борной кислоты или боратов кальция и магния 1.0–2.0 %, хорошую спекаемость имеют смеси из карельского и шведского кварцита. Огнеупорность футеровочных масс из карельского кварцита с добавкой ашарита 1.0 и 2.0 % составляла 1680 и 1620 °С соответственно.

Температура деформации под нагрузкой футеровочных масс, приготовленных из шведского и карельского кварцитов с различными добавками приведена на рис. 2.

Зависимость стойкости футеровки от вида и количества связующего в различных отечественных и зарубежных исследованиях не установлена. Известно, что у масс с высокой износоустойчивостью, количество кремнезёма в тонкой фракции значительно больше, чем у масс с более низкой стойкостью [5]. Вводя связующее, стремятся получить необходимую прочность тигля после сушки и его спекания и, в то же время, сохранить на необходимом уровне огнеупорность футеровки. Стойкими в службе оказались смеси у которых соотношение кремнезёма и глинозёма близки к эвтектическим согласно диаграмме состояния $SiO_2 - Al_2O_3$.

Свойства кварцитных масс с добавками боратов кальция и магния, после обжига при 1450 °С с 4-х часовой выдержкой

Материал	Добавка, мас. %	Водопоглощение, %	Объемный вес, г/см ³	Кажущаяся пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Раданит ЛФД Швеция	Гидроборацит				
	1	11.68	1.95	22.75	9.9
	2	10.96	1.95	21.39	10.8
	Ашарит				
Кварцит Метчангярви Карелия	1	11.70	1.95	22.75	9.2
	2	11.80	1.97	23.21	9.0
	Гидроборацит				
	1	12.52	1.94	23.18	9.6
2	11.86	1.96	23.28	5.9	
Ашарит	1	12.87	1.92	24.77	8.3
	2	11.78	1.96	23.14	10.5
	H_3BO_3				
1	11.45	1.94	22.24	14.4	



Рис. 2. Влияние различных добавок на температуру деформации под нагрузкой футеровочных масс, приготовленных из шведского и карельского кварцита

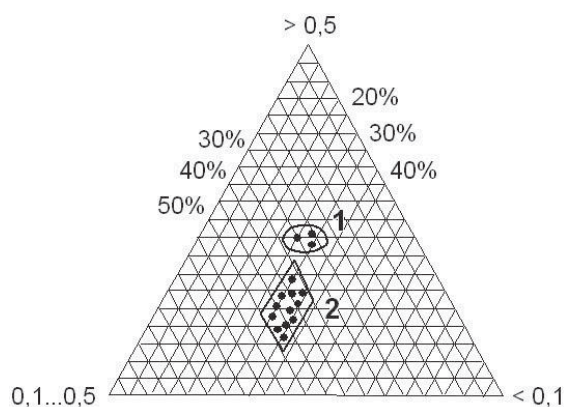


Рис. 3. Зерновой состав набивной массы для индукционных печей

Кварцитные массы приготовленные из кварцитов других месторождений и содержащие различное количество примесей потребуют введения другого количества связующего.

Зерновой состав исследованных масс приведен на рис. 3.

На рис. 3 приведен зерновой состав карельского — 1 и первоуральского — 2, кварцита, (поставка различных партий), применяемого для тиглей индукционных печей промышленной частоты вместимостью 8 и 25 т для плавки и перегрева чугуна на АО «Петрозаводскмаш».

Количество фракции менее 0.071 мм должно составлять около 25 %, с верхним размером зёрен 3 мм, что способствует большему уплотнению и спеканию футеровки тигля.

Мелкие фракции содержат большее количество связующего и природных плавней, что способствует так же лучшему спеканию футеровки при температурах ниже 1500 °С. По данным отечественных и зарубежных исследователей температура спекания футеровки из кислых набивных масс при выплавке чугуна должна находиться в пределах от 1400 до 1500 °С.

Предел прочности при сжатии футеровки зависит от химического, зернового состава, качества уплотнения массы и температуры обжига.

Данные, полученные в наших исследованиях были проверены при выплавке серого и легированного чугуна для сушильных цилиндров и каландровых валов бумагоделательных машин, а также отливок для химического и нефтяного машиностроения.

Приведенные данные могут быть использованы для плавки чугуна. Для выплавки стали и цветных на основе меди сплавов при выборе количества связующего потребуются дополнительные исследования. Для выплавки цветных сплавов может быть использована также смесь на основе шамота с добавкой глины или борной кислоты. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности применения борсодержащих добавок, имеющих меньшую летучесть с парами воды взамен стеклообразующей добавки — борной кислоты, что обеспечивает снижение инфильтрации металла и шлака в стенку тигля.

Литература

1. Трофимов М. Г. Стойкая объёмно-постоянная магнетитохромитовая футеровка для индукционных сталеплавильных печей // Огнеупоры. 1953. №9. С. 21–25.
2. Rudinger M. Lining Practice for Large Induction Furnaces // ASEA Journal. 1965. V. 38. № 8. P. 111–117.
3. Large Mains – Frequency Coreless Furnace Exhibited in the USA // ASEA Journal. 1964. V. 37. № 8. P. 142–143.
4. Carlsson S. 30 t inductionsugnar for smaltning och varmballning av Jarn // ASFAs tidning. 1961. arg. 53. № 7. P. 111–117.
5. Завёрткин А. С. Разработка футеровки из карельских кварцитов для индукционных тигельных печей // Новые огнеупоры, 2009. С. 3–9.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИРОДНЫХ ИОДИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА И ЕЕ ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Л. А. Зырянова, Н. Н. Борозновская, И. В. Пеков, К. В. Толочко

Томский государственный университет, Томск; luiza@ggf.tsu.ru

Московский государственный университет, Москва; igorpekov@mail.ru

Иодиды меди и серебра традиционно являются редкими минералами зон окисления сульфидных месторождений [1]. Однако в окисленных рудах Рубцовского полиметаллического месторождения Рудного Алтая иодиды, представленные минералами кубического изоморфного ряда маршит-майерсит и гексагональным иодаргиритом, установлены в качестве второстепенных рудных минералов. Это оказалось само по себе уникальным событием и позволило провести в полном объеме исследование их люминесцентных свойств и заполнить информационный пробел в этом вопросе.

Актуальность исследований связана с получением новых данных о люминесцентных свойствах иодидов и разработкой новых люминесцентных методов их диагностики. Не исключено, что иодиды могут присутствовать в зоне окисления любого полиметаллического месторождения аналогичного генетического типа. Как показали исследования на Рубцовском месторождении, трудно диагностируемая иодидная минерализация имеет широкое пространственное развитие, иногда выходя за пределы промышленных контуров рудных тел, а также присутствует в визуально безрудных интервалах зоны окисления, таких как «железная шляпа». Редкость иодидов в качестве рудных минералов, их внешнее сходство с распространенными минералами окисленных руд, а также сложности с диагностикой, дают основание предполагать, что при изучении окисленных руд традиционными методами иодиды могут быть легко пропущены. А это приведет при отработке окисленных руд к частичной потере меди и, что более важно, серебра. Экспрессность и высокая чувствительность люминесцентных методов диагностики иодидов позволит уже на стадии разведки месторождений выявить иодидную минерализацию, которая может оказаться промышленно значимой.

Объект исследования

Рубцовское месторождение, расположенное на крайнем северо-западе Рудного Алтая в пределах Рубцовского рудного района, приурочено к крупному вулканотектоническому прогибу тыловой островной дуги [2]. В разрезе рудовмещающей толщи принимают участие вулканогенные, вулканогенно-осадочные и осадочные образования давидовской и каменевской свит средне-верхнедевонского возраста, перекрытые с угловым несогласием осадочными отложениями бухтарминской свиты нижнего карбона. В свою очередь палеозойские образования перекрыты неоген-четвертичными рыхлыми песчано-глинистыми отложениями мощностью 80—100 м.

Практически всё промышленное оруденение месторождения сосредоточено в пределах одного руд-

ного тела № 1, залегающего в низах нижнекаменевской подсвиты. Руды представлены окисленными, смешанными (сажистыми и глиноподобными) и первичными сульфидными природными типами, которые разделены на окисленный и смешанный промышленные типы. Первичные сульфидные руды Рубцовского месторождения имеют среднее аномально высокое для рудноалтайских полиметаллических месторождений суммарное содержание основных рудообразующих металлов (Cu, Pb, Zn) на уровне 23 %. Смешанные сульфидные руды являются продуктом наложения гипергенных преобразований, выразившихся в том, что первичные сульфиды частично замещаются ковеллином, борнитом и халькозином с образованием природной разновидности, получившей название сажистых руд. На месторождении четко проявлена зона окисления, развитая до глубины 103 м от дневной поверхности. Максимальная мощность её составляет около 23 м. В разрезе прослеживается зональность, которая выражается в последовательной смене горизонтов, в составе которых преобладают те или иные гипергенные минералы. Сверху вниз установлены горизонт полного окисления, представляющего по сути «железную шляпу», основными минералами которого являются гидроксиды железа (гетит, гидрогетит, гематит) и минералы семейства кварца (кварц, халцедон), в меньшем количестве присутствуют глинистые минералы, барит и сульфаты супергруппы алунита-ярозита. Ниже по разрезу — горизонт богатых окисленных руд, представленный карбонатами меди и свинца, сменяющийся горизонтом, в минеральном составе которого основными становятся куприт и самородная медь. Гипергенный разрез завершается зоной вторичного сульфидного обогащения, основными минералами которой являются халькозин и самородная медь.

Уникальная иодидная минерализация развита в пределах всей зоны гипергенеза и присутствует как в собственно окисленных рудах, так и в рудах зоны вторичного сульфидного обогащения. Закономерности пространственного развития и зональности в распределении иодидов подробно описаны [1]. В общих чертах это проявляется в том, что сверху вниз наблюдается последовательная смена минеральных видов иодидов. Так, в пределах железной шляпы иодиды представлены в основном иодаргиритом, который ниже по разрезу сменяется майерситом и далее в низах зоны гипергенеза основным становится маршит — иодиды серебра постепенно сменяются иодидами смешанного медно-серебряного и затем практически монометального медного состава. Установленная смена химического состава иодидов нашла отражение в их люминесцентных свойствах.

Методы исследования

Иодиды изучались методами электронно-зондового микроанализа и порошковой рентгенографии Рубцовский иодаргирит — стехиометричный AgI, представленный политипом 2H, а маршит и майерсит формируют изоморфный ряд, значительный разрыв в котором наблюдается между образцами с содержаниями 82 и 57 мол. % CuI [1]. Основной метод исследования в работе — рентгенолюминесцентный анализ (РЛ). Спектры РЛ снимались в оптическом диапазоне длин волн с помощью установки, собранной на базе монохроматора МДР-12 и сменных ФЭУ-79, 100. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка БСВ-2 от аппарата УРС-55 с Мо-антикатодом.

Обсуждение полученных результатов

Авторами установлено, что спектры РЛ маршита, майерсита и иодаргирита имеют свои индивидуальные особенности, различаясь по интенсивности и спектральному составу излучения в оптическом диапазоне длин волн 400—800 нм (рис. 1).

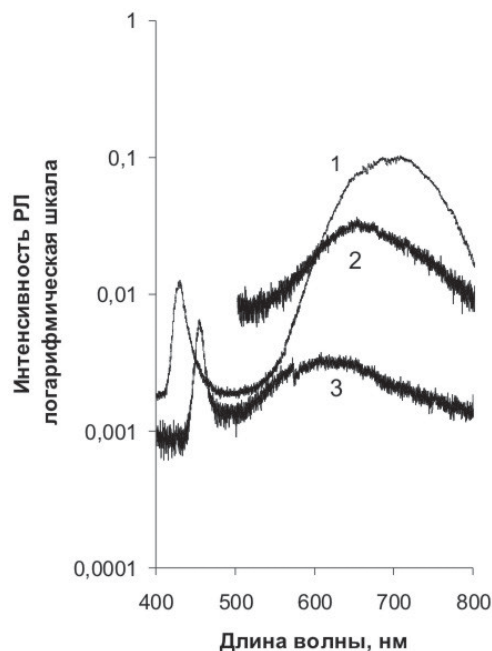


Рис. 1. Спектры РЛ природных иодидов меди и серебра: 1 — маршит, 2 — майерсит, 3 — иодаргирит

В иодиде за люминесценцию в данном интервале длин волн могут быть ответственны донорно-акцепторные пары, образованные вакансиями и примесями атомов металла и иода [3]. Для маршита при рентгеновском возбуждении характерно интенсивное излучение в интервале 680—720 нм (рис. 1). Для майерсита установлена менее интенсивная РЛ в спектральном диапазоне 630—670 нм. Присутствие в спектрах РЛ маршита мало интенсивных полос с максимумом при $\lambda = 425\text{—}435$ нм объясняется наличием в данных минералах микровостков самостоятельной фазы иодида серебра, соответствующей иодаргирит-

ту. В спектрах РЛ иодаргирита присутствуют полосы в интервалах длин волн 420—450 и 600—640 нм, что выделяет их среди прочих иодидов. Характер излучения в коротковолновой полосе совпадает с экситонной люминесценцией 2H и 4H политипов AgI [4]. На основании экспериментально полученных результатов по РЛ и данных электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа получен график за-

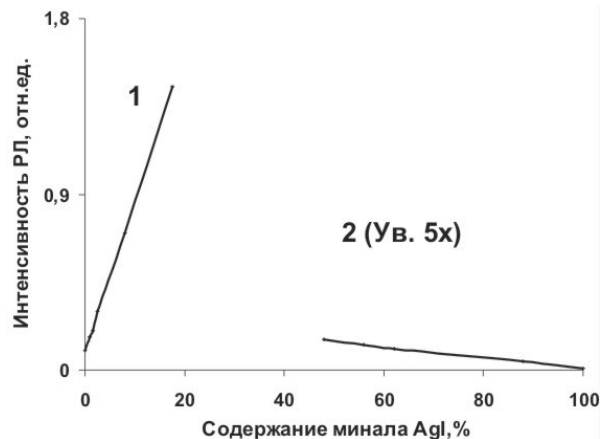


Рис. 2. График зависимости интенсивности РЛ от содержания минерала AgI

висимости интенсивности РЛ с максимумом в спектральном диапазоне длин волн 550—700 нм от содержания минерала AgI (рис. 2).

Проведенные исследования люминесцентных свойств иодидов имеют прикладное значение, которое выражается в том, что, во-первых, характерные для каждого иодида (маршита, майерсита и иодаргирита) спектры рентгенолюминесценции могут использоваться в качестве их индивидуальных экспрессных диагностических признаков, а во-вторых, установленная функциональная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от соотношения Cu/Ag в минералах может использоваться при определении в них количественного содержания обоих элементов, являющихся промышленными в окисленных рудах.

Литература

1. Пеков И. В., Лыкова И. С., Брызгалов И. А. и др. Уникально богатая иодидная минерализация в зоне окисления Рубцовского полиметаллического месторождения (Северо-Западный Алтай, Россия) // ЗРМО, 2010. Ч. 139. № 6. С. 1—21.
2. Чекалин В. М. Металлогения северо-западной части Рудного Алтая // Металлогения древних и современных океанов — 2009. Модели рудообразования и оценка месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 29—35.
3. Горобец Б. С., Рогожин А. А. Спектры люминесценции минералов. М., 2001. 312 с.
4. Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е. Люминесценция ионного проводника RbAg₄J₅ // ФТТ, 1982. Т. 24. № 5. С. 1540—1542.

ЭКСПОЗИЦИЯ НОВЫХ МИНЕРАЛОВ В МУЗЕЕ ИНСТИТУТА ЗЕМНОЙ КОРЫ СО РАН

Л. А. Иванова

Институт земной коры СО РАН, Иркутск

liva@crust.irk.ru

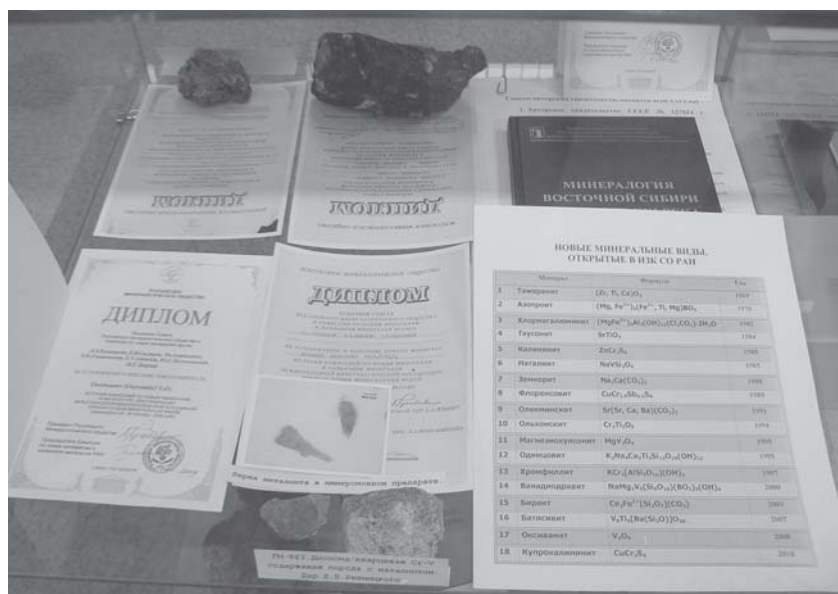
Выставка новых минералов, открытых сотрудниками Института земной коры СО РАН экспонируется в новом зале Музея института. Изначально экспозиция была представлена 17-ю дипломами, выданными КНМ ВМО (РМО) авторам — первооткрывателям новых минералов. Постепенно экспозиция наполнялась образцами, фотографиями шлифов и структур отдельных минеральных видов (см. рисунок).

Увеличивалось и количество открытий. В настоящий момент 21 новый минеральный вид открыт и изучен в ИЗК, зачастую в тесном содружестве с коллегами из других институтов. Получено 18 дипломов, 3 новых минерала: павловскиит, владимировановит и галускинит утверждены КНМНМ ММА в 2011 году.

Во многих случаях открытие новых минералов сопровождалось открытием новых минеральных серий, т. е. изоморфных рядов или твердых растворов, ранее не известных в природе и не синтезированных. Часть новых минералов принадлежит к породообразующим или петрологически важным группам — пироксенам (наталиит NaVSi_2O_6), слюдам (хромфиллит $\text{KCr}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$), шпинелям (магнезиокулсонит MgV_2O_4), турмалинам (ванадиодравит $\text{NaMg}_3\text{V}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4$) [1]. В названиях отражены имена видных исследователей Прибайкалья и Восточной Сибири. Так, наталиит назван в честь Натальи Васильевны Фроловой — выдающейся исследовательницы докембрия; калининит ZnCr_2S_4 — в память о замечательном минералоге профессоре Павле Васильевиче Калинине, внесшим неоценимый вклад в изучение минералогии Южного Прибайкалья. В честь виднейших российских ученых-геологов, с именами которых связано становление академической науки в Восточной Сибири: Николая Александровича Флоренсова, Михаила Михайловича Одинцова,

Льва Владимировича Таусона, Евгения Владимировича Павловского получили свое название минералы флоренсовит $\text{Cu}[\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}]\text{S}_4$, одинцовит $\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Be}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{38}$, таусонит SrTiO_3 и павловскиит $\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$. Просматривается в названиях новых минералов и география Прибайкалья (ольхонскит $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, олекминскит $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{CO}_3)_2$, тажеранит $(\text{Zr}, \text{Ca}, \text{Ti})\text{O}_6$), бираит $\text{Ce}_2\text{Fe}^{2+}(\text{CO}_3)(\text{Si}_2\text{O}_7)$ [2]), а также и составы минеральных видов (батисивит $\text{V}_8\text{Ti}_6[\text{Ba}(\text{Si}_2\text{O})]\text{O}_{28}$ — название дано по катионам, входящим в идеальную формулу $(\text{Ba}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{V})$ [3]; хлормагальюминит $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; оксиванит V_3O_5 — по компонентам идеальной формулы [4].

На побережьях Байкала к настоящему времени сотрудниками института открыто 15 новых минеральных видов: 5 в пределах ольхонского комплекса и 10 — в слюдяном комплексе метаморфических пород. Слюдянский комплекс издавна служит научным полигоном для петрологов, минералогов и геохимиков. Наиболее значительные минералогические открытия 70-80-х гг. прошлого века, включающие новые минеральные виды и редкие минералы, оказались связанными не только с новыми типами горных пород и видов минерального сырья, таких как находки волластонита и марганцевых пород, но и с давно известными породами: лазуритоносными метасоматитами и хром-ванадийсодержащими кварцдиопсидовыми метаморфическими породами. К настоящему времени в Cr-V содержащих породах установлен уникально широкий спектр минералов хрома и ванадия и хром-ванадийсодержащих минералов различных классов. Среди них новые впервые открытые сотрудниками института минералы: наталиит, хромфиллит, ванадиодравит, магнезиокулсонит, калининит, флоренсовит, батисивит, оксива-



Фрагмент экспозиции новых минералов

нит, купрокалининит, образующие зачастую новые или наиболее полные из известных в природе изоморфные серии и ряды: космохлор-наталит-диопсид, хромфиллит-хромсаладонит-мусковит, хромдравит-ванадиодравит-дравит, магниохромит-магнезиокулсонит, калининит-флоренсовит-купрокалининит, оксиванит-бердесинскит.

Передко новые минералы отличаются необычными особенностями состава и структуры. Так экспонирующиеся в Музее сульфошпинели изоморфной серии калининит $ZnCr_2S_4$ — флоренсовит $Cu[Cr_{1.5}Sb_{0.5}]S_4$ — купрокалининит $CuCr_2S_4$, открытые Л. З. Резницким, Е. В. Складоровым и З. Ф. Ушаповской с коллегами, относятся к довольно редкому классу минералов — сульфидов со структурой обычных кислородных шпинелей, в которых вместо кислорода сера. Соединения хрома с серой в природе очень редки. Слюдянские минералы — первые находки хромовых сульфошпинелей в земных породах. Сульфошпинели десятки лет исследуются физикой и химией твердых тел, они интересны важным для технологов сочетанием оптических, магнитных и диэлектрических свойств. Флоренсовит пока единственный в минералогии пример изоморфизма хрома и сурьмы. Через несколько лет после открытия флоренсовит был синтезирован и оказался новым перспективным соединением как полупроводник.

Два новых фельдшпатоида из группы канкринита: быстрит $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(S^{2-}_3)_{1.5} \cdot H_2O$ и тункит $(Na_5Ca_3)(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)_2Cl \cdot H_2O$ были открыты в слюдянском комплексе на лазуритовых месторождениях сотрудниками Института геохимии СО РАН в 80-х гг. прошлого века. Дипломы, выданные КНМ ВМО первооткрывателям и образцы этих минералов выставлены в экспозиции музея: «Лазуриты Прибайкалья», которая пополнилась образцом нового минерального вида — полиморфным (ромбическим) аналогом лазурита — владимировановитом $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_2(S_3, S_2, Cl)_2 \cdot H_2O$. Открытие этого минерала — коллективный труд сотрудников Института геохимии и земной коры.

Экспонируются новые минералы Cr-V минерализации отмеченной в метаморфических породах Западного Прибайкалья, где в кварцито-сланцах ольхонской серии был открыт ольхонскит $(Cr_2Ti_3O_9)$ — хромовый аналог редкого оксида титана и ванадия — шрейерита $(V_2Ti_3O_9)$. Выявлен непрерывный изоморфный ряд от шрейерита до ольхонскита — от 11 до 75 мол. % хромистого минала.

В Западном Прибайкалье в пределах Тажеранского щелочного массива, расположенного на берегу Байкала были открыты два новых минеральных вида — это тажеранит $(Zr, Ca, Ti)_6O_6$ и азопроит $(Mg, Fe)_8(Fe, Ti, Mg)_4V_4O_{20}$, образцы которых выставлены в экспозиции. Особый интерес в научном мире тажеранит вызвал в связи с присутствием в его составе

трехвалентного титана (вместо обычного в природе четырехвалентного) и дефицитом кислорода относительно теоретического количества. У минерала высокие показатели преломления и твердость. Синтетический аналог тажеранита — фианит был синтезирован в Институте физики АН СССР и широко используется в качестве имитаций драгоценных камней. Азопроит — это титансодержащий борат, образующий новую изоморфную серию магниолюдовит-азопроит, где впервые в земных условиях установлен изоморфизм типа $2Fe^{3+} = Ti + Mg^{2+}$. Название минерала дано в честь Международной геологической ассоциации по изучению глубинных зон земной коры — АЗОПРО, состоявшейся на Байкале летом 1969 года.

Мурунский щелочной массив на Западном Алдане очень богат необычными минеральными ассоциациями, образцы которых экспонируются в отдельной витрине. В плеяду новых минеральных видов приуроченных к массиву входят три минерала открытых А. А. Коневым с коллегами из ИЗК и Института геохимии СО РАН. Это таусонит $SrTiO_3$, олекминскит $Sr(Sr, Ca, Ba)(CO_3)_2$ и одинцовит $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$.

Экспонируется на выставке новый карбонат $Na_2Ca(CO_3)_2$ названный земкоритом [5] (по названию Института земной коры СО АН СССР), обнаруженный К. Н. Егоровым в кимберлите восточного тела трубки Удачная.

Два новых минерала: павловскит $Ca_8(SiO_4)_2(Si_3O_{10})$ и галускинит $Ca_7(SiO_3)_3(CO_3)$ найденные в ксенолитах скарнов спуррит-мелилитовой монтичеллит-мервинитовой формации в Бирхинском габбровом массиве утверждены КНММ ММА в начале 2011 года. В открытии и изучении этих минералов принимали участие российские и иностранные ученые.

Постоянно действующая экспозиция новых минералов пополняется новыми экспонатами, вызывая неподдельный интерес у всех посетителей музея: от сотрудников институтов до школьников.

Литература

1. Конев А. А. и др. Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М.: Интернет инжиниринг. 2001. 240 с.
2. Konev A. at. all. Birait-(Ce), $Ce_2Fe^{2+}(CO_3)(Si_2O_7)$, a new mineral from Siberia with a novel structure type // Eur. J. Mineral. 2005, 17. P. 715—721.
3. Резницкий Л. З. и др. Батисивит $V_8Ti_6[Ba(Si_2O)_6]O_{28}$ — новый минеральный вид из группы дербилита // ЗРМО, 2007. № 5. С. 65—75.
4. Резницкий и др. Новый минерал оксиванит V_3O_5 и изоморфный ряд оксиванит-бердесинскит V_2TiO_5 в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // ЗРМО, 2009. № 3. С. 70—8.
5. Егоров К. Н. и др. Земкорит — новый карбонат из кимберлитов Якутии // ДАН СССР, 1988. Т. 301. № 1. С. 188—193.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СОБРАНИЕ ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОГО РЕГИОНА В ФОНДАХ И ЭКСПОЗИЦИИ ГГМ РАН

М. Н. Кандинов, В. Ф. Смолькин, Е. В. Колониченко

Государственный геологический музей РАН, Москва

tugarinov@sgm.ru

Государственный геологический музей им. В. И. Вернадского РАН создан в 1987 году на базе Геолого-палеонтологического музея им. А. П. и М. В. Павловых и Минералогического музея им. В. И. Вернадского Московского геологоразведочного института им. С. Орджоникидзе (Постановление Совета Министров СССР № 1365-340 от 01.12.87 г., Распоряжение-приказ Президиума АН СССР № 117/328 от 27.06.88 г.).

Свое начало музей ведет от «Минерального кабинета», подаренного заводчиками Демидовыми Императорскому Московскому университету.

Сегодня в этом старейшем в России музее сосредоточены объекты национальной и мировой культуры. Его коллекции насчитывают более 250 тысяч предметов — минералов, горных пород, руд, ископаемых остатков животных и растений древних периодов развития Земли, собранных на протяжении более двух веков со всех континентов мира, включая Антарктиду. По своей научной значимости музейное собрание не имеет аналогов и долгое время было единственным геологическим учреждением в Москве. Формирование и развитие музея связано с именами выдающихся российских ученых — Г. И. Фишера фон Вальдгейма, В. О. Ковалевского, А. П. и М. В. Павловых, В. И. Вернадского, А. Е. Фермана.

Музей расположен в центре Москвы, в здании, спроектированном и построенном в 1918 году по заданию А. П. Павлова и В. И. Вернадского архитектором Р. И. Клейном. С 1930 по 1987 год музей был в составе Московского геологоразведочного института (МГРИ) — главной кузнице кадров инженеров-геологов.

С 1988 года музей вошел в состав АН СССР и в 1996 году он был открыт для публичного посещения. Его основные экспозиции — «Мир минералов», «Земля и ее биосфера», «Исторические коллекции», «Геологический очерк окрестностей Москвы», «Геологическая кунсткамера» широко известны не только сре-

ди жителей Москвы, но и многих других городов России и зарубежья.

В настоящее время Государственный геологический музей им. В. И. Вернадского РАН — крупный научно-исследовательский и культурно-просветительский центр в области наук о Земле. Он объединяет различные геологические дисциплины и развивает геологию как синтезирующую науку о составе, строении и истории развития Земли, ее минеральных богатствах.

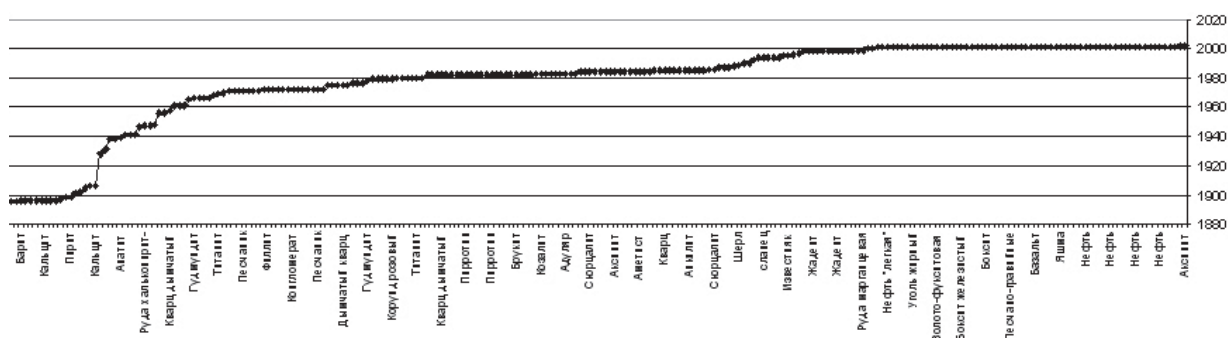
Основным направлением фондовой работы является проведение инвентаризации имеющегося «старого» музейного собрания, обработка полевых сборов и прием новых поступлений. При этом выполняется изучение и атрибуция музейных предметов из различных коллекций, и перевод их в основной фонд музейного собрания в соответствии с современными требованиями. Где обязательное фотографирование и ведение электронного кадастра является трудоемкой, но не самой сложной работой.

Основной фонд музея составил на 15.12.2010 г. 74172 номера. Постоянно в течении года работает фондово-закупочная комиссия на которой решаются учетные и методические вопросы.

За период с декабря 2009 по декабрь 2010 года основной фонд музея, соответственно, пополнился 2128-ю учетными номерами. В соответствии с принятой методикой работ продолжалось пополнение автоматизированных баз данных всех инвентарных групп основного фонда. Кроме этого проводилось исправление ошибок по временным местам хранения, сделанных ранее при выдаче образцов в постоянные экспозиции музея.

Геологическое собрание тимано-североуральского региона в ГГМ РАН насчитывает 115-летнюю историю и ведет начало с 1895 года (№ 39930, барит, передан А. П. Ивановым). На рисунке показана динамика поступления коллекционного материала. Пути поступления самые разнообразные: научные контакты, дарение и т. п. Самое главное, на наш взгляд, это

Динамика поступления коллекционного материала из тимано-уральского региона с 1895 по 2002 гг.



полный набор типичных для региона минералов, пород, руд, полезных ископаемых, который просматривается даже на случайной выборке. Из этого набора в экспозиции «Полезные ископаемые России» представлены уголь Воркуты, нефть и бокситы.

Наряду с этим встречаются редкости. Например, TR-плюмбопирохлор (№ 48596 с Полярного Урала), переданный в 1965 году П. В. Калинин.

Всего на сегодняшний день по ключевым словам: Тиман+Полярный из электронной базы музея было выбрано 254 единицы хранения. Из них минералы — 141, породы и руды — 113. Больше всего представлено: кварц — 39 единиц; нефть — 26; боксит — 24; амethyst, жадеит, титанит — по 8; адуляр, кальцит — по 7, и другие.

Между ГГМ РАН и Республикой Коми в лице различных организаций, включая Институт геологии

Коми НЦ РАН, как самую активную, существуют давние традиционные связи.

Нынешняя администрация Государственного геологического музея им. В. И. Вернадского РАН, возглавляемая чл.-кор. РАН Ю. Н. Малышевым и научным руководителем академиком Д. В. Рунквистом ставит большие задачи. Одна из них — стать научным и культурным центром, объединяющим все музеи геологического профиля России.

В связи с новыми замыслами, роль региональных коллекций будет возрастать. Геологическое собрание Тимано-Североуральского региона в фондах и экспозициях ГГМ РАН представляет яркую коллекцию основных минералов, пород и руд, редких минералов, требующую пристального внимания, изучения и использования в просветительской, выставочной, информационно-музейной деятельности.

ВЗАИМОСВЯЗЬ «ДЛИНА СВЯЗИ — ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ — ТВЕРДОСТЬ» ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Б. И. Кидяров

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск

kidyarov@isp.nsc.ru

Механические свойства кристаллов определяют их применение в различных разделах прикладной физики, промышленности и по-прежнему остаются важным диагностическим признаком минералов [1, 2]. Механическая и термическая прочность твердой фазы характеризуется двумя взаимосвязанными свойствами: твердостью (H_s) и температурой плавления (T_m) [3, 4]. Хотя твердость различна для разных граней кристаллов, на оценке величины наиболее твердых граней основана нелинейная десятичная шкала твердости Мооса [1]. Наиболее тугоплавкие оксиды являются основным компонентом огнеупоров, а наиболее твердые составляют основное множество ювелирных камней, лазерных и других технических кристаллов. В кристаллохимии давно установлены простейшие взаимосвязи природы химической связи с H_s и T_m кристаллов, и частично с их растворимостью в тех или иных растворителях [3]. Считается, что чем прочнее кристалл, тем больше его H_s и T_m . Однако точному количественному сопоставлению этих величин со структурой, микроструктурой и другими свойствами кристаллов посвящено незначительное число работ, учитывающих только ограниченную совокупность веществ [3]. В частности известны взаимосвязи T_m и H_s с акустическими, объемными, упругими свойствами кристаллов и частично с их структурой и микроструктурой [4]. Такая многофакторная взаимосвязь параметров и свойств кристаллов предопределяет наличие нечетких бинарных корреляций, как между отдельными свойствами, так и между свойствами и структурой. На первом этапе этой оценки важно сопоставить величины H_s и T_m между со-

бой, а также установить точную зависимость их от состава, и структуры для наиболее полных множеств различных групп и классов кристаллов [5]. С этой целью здесь мы представили множество $\{H_s-T_m\}$ для оксидных кристаллов, а также построили карты длин оксидных связей (ДОС) с обозначением различной точечной симметрии кристаллов, и выделив области, содержащие кристаллы с различным уровнем H_s и T_m .

«Температура плавления — твердость оксидов»

Данные по структуре, длинам связей, твердости H_s и температуре плавления T_m оксидов собраны из различных справочных изданий для отдельных центросимметричных (ЦС) и нецентросимметричных (НЦС) фаз из общего списка учтенных нами более 200 кристаллов, для которых известны перечисленные данные [2-6]. Состав НЦС бинарных оксидов имеет химические формулы $M_nM_mO_t$, $M_nE_mO_t$, или $E_nE_mO_t$, в которых длины связей E-O и M-O ограничены соотношением $124 \leq L(E-O) \leq A < L(M-O)$, где L — минимальная длина оксидной связи, $A = 202$ пм — ее значение для «правой» границы «ацентричности». Величина твердости взята для наиболее твердой грани при комнатной температуре, или при температурах ниже $T_m + 2/3 T_m$. Сводка данных по совокупности значений $\{H_s - T_m\}$ с учетом точечной симметрии полярных НЦС и ЦС кристаллов представлена на рис. 1.

Видно, что функция $H_s = F(T_m)$ является нечеткой, однако несмотря на большой разброс значений H_s она имеет четкие границы. При этом наиболее тугоплавкие оксиды не являются наиболее твердыми, а

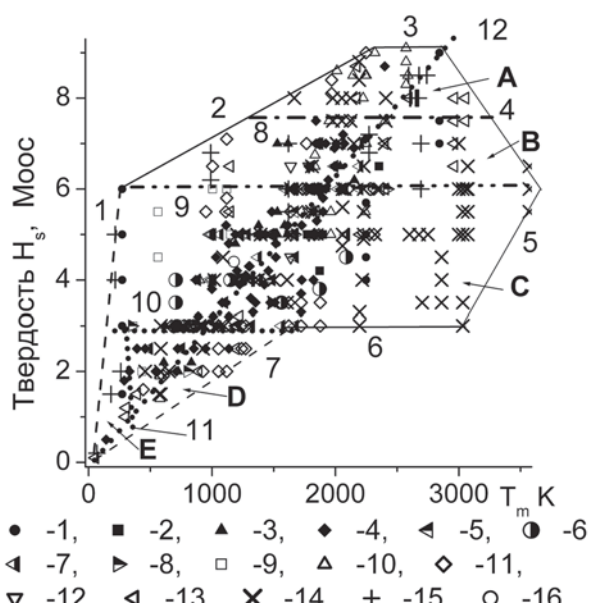


Рис. 1. Нечеткое множество $\{H_s - T_m\}$ простых и бинарных оксидных кристаллов: а) НЦС полярных (точки 1 — 8), и ЦС (точки 9—16). 1 — C_{6v} , 2 — C_{4v} , 3 — C_{3v} , 4 — C_{2v} , 5 — C_s , 6 — C_6 , 7 — C_2 , 8 — C_1 , 9 — D_{4h} , 10 — D_{3d} , 11 — D_{2h} , 12 — C_{3i} , 13 — C_{2h} , 14 — O_h , 15 — T_h , 16 — C_{4h} .

множество $\{H_s - T_m\}$ имеет верхнюю «полку» (максимум) при $H_s \sim 9$ в интервале температур плавления 2273 — 2840 °C ($Al_2O_3 - BeO$), рис. 1. Наиболее твердый простой оксид Cr_2O_3 в природе образует минерал эсколаит, $T_m = 2300$ °C, $H_s \sim 9.1$. Кристаллы наиболее твердых оксидов имеют различную точечную симметрию: ромбическую D_{3d} , кубическую O_h , или T_h . Однако твердый, и наиболее теплопроводный кристалл оксида BeO имеет НЦС структуру симметрии C_{6v} . Этот оксид встречается в природе в виде минерала бромеллита, и является самым легким среди прочных оксидов, в то время как наиболее тяжелым таким оксидом является HfO_2 (D_{4h} , $H_s = 8.5$, ~ 10 gcm^{-3}), являющийся спутником минерала бадделита ZrO_2 , C_{2h} [6].

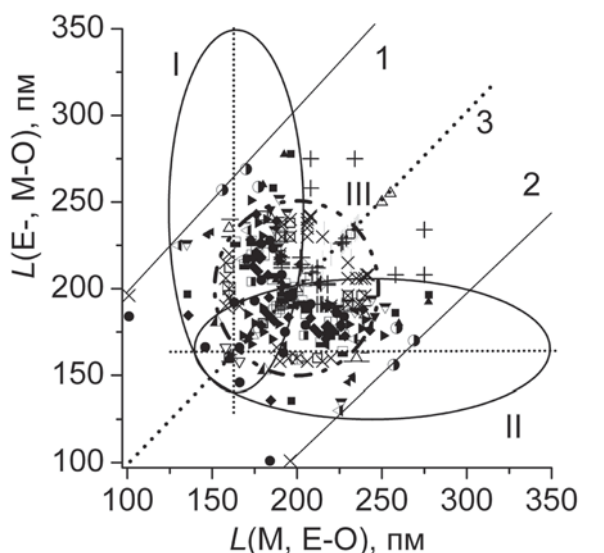
На рис. 1 темными точками выделены НЦС полярные кристаллы. Все множество $\{H_s - T_m\}$ четко ограничено 7-сторонним многоугольником. Линия 12 соединяет точки BeO и O_2 , и в первом приближении является линейной аппроксимацией всего множества $\{H_s - T_m\}$ как НЦС полярных оксидных кристаллов. Верхние линии 1—4 образуют выпуклую верхнюю границу многоугольника, а линии 5—7 вогнуто-выпуклую нижнюю границу. Четко видно, что НЦС кристаллы располагаются внутри многоугольника, в то время как на его сторонах находятся ЦС оксидные кристаллы (исключение — НЦС кристалл BeO). Все множество оксидов мы разделили внутренними линиями 8—11 на 5 характерных областей: А, В, С, D, и Е. Твердые оксиды, и имеющие величину $H_s - 7.5 - 9.1$, лежат внутри области А. На внутренней линии 8 находятся лазерные и ювелирные оксидные кристаллы со структурой граната O_h , $H_s \sim 7.5$, например $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Оксиды, расположенные на внешней верхней стороне 3 имеют наибольшее значение $H_s - 8.5 - 9.1$ (BeO , Sc_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Lu_2O_3 , Gd_2O_3 и другие Rz_2O_3 ; Rz — редкоземельный

элемент). Эти простые оксиды образуют многие другие бинарные оксиды, имеющие высокое значение $H_s - 8.5 - 9$: $BeAl_2O_4$, $BeGa_2O_4$, $AlGaO_3$, $YAlO_3$, YAL , $YGaO_3$, $ScAlO_3$, и т. д. Все эти кристаллы относятся к ЦС ромбической (D_{2h}), тригональной (D_{3d}), или к кубической точечной симметрии T_h , O_h . Характерно также, что указанные кристаллы имеют смешанный ионно-ковалентный тип химической связи. [3]. В области В располагаются оксидные кристаллы с величиной $H_s = 6 - 7.5$. Часть этих кристаллов тоже имеет смешанный характер химической связи. Например, в оксидах TeO_2 , Tl_2O_3 , Bi_2O_3 наблюдается не только связь «металл-кислород», но и связи «Te-Te», «P — P», или «Bi-Bi». В области С, находятся кристаллы со средним значением твердости $H_s \sim 3 - 6$. На линии 9 расположены кристаллы льда, H_2O . Лед вблизи температуры плавления имеет твердость $H_s \sim 1$. Однако уже при температуре «-60 °C» лед имеет твердость $H_s \sim 6$. В твердом состоянии ионы H^{+1} и O^{-2} образуют не только сильные ковалентные связи, но и более слабые «водородные» связи. Однако в области С многие оксидные кристаллы преимущественно имеют ионный тип связи. В области D расположены оксиды, имеющие слабые молекулярные, и водородные связи, например кристаллогидраты, аммоний дигидрофосфат, сжиженные и закристаллизованные газы, и другие. В области Е кристаллы имеют наиболее слабые молекулярные связи, и молекулярные кристаллические решетки. Многие кристаллы органических веществ находятся именно в этой области.

«Длина химических связей — твердость—тугоплавкость» оксидов

Поскольку твердость кристаллов зависит от прочности химических связей в них, то необходимо выявить корреляции «структура-длина оксидных связей-твердость». Поэтому здесь построена карта длин оксидных связей (ДОС) для простых и бинарных оксидов с выделением областей расположения кристаллов с твердостью $H_s \sim 8 - 9$, и $6 - 8$ по шкале Мооса, рис. 2. На такой карте НЦС бинарные оксидные кристаллы располагаются внутри розетки из двух эллипсов «ацентричности» I—II. Было показано, что кристаллы с твердостью $H_s \geq 6$ располагаются на карте ДОС между двумя линиями 1—2, а вне этих линий находятся менее твердые оксиды, рис. 2. При малых длинах $L(E-O)$ обозначены точки гексагональных кристаллов H_2O и $Al(OH)_3$. С другой стороны, кристаллы с твердостью $8 \leq H_s \leq 9.1$ находятся только внутри окружности III, которая является внешней границей для таких кристаллов. Эта область III разделяется на 4 сектора линиями эллипсов «ацентричности» I—II. Символы наиболее твердых НЦС кристаллов лежат в области пересечения окружности III и эллипсов I—II, в то время как твердые ЦС кристаллы находятся внутри всей окружности III.

Наиболее твердые ЦС кристаллы Sc_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Gd_2O_3 и другие Rz_2O_3 лежат в этой окружности вне эллипсов I—II. При этом как простые оксиды эти кристаллы лежат на биссектрисе координатного угла (линия 3). Кристаллы $BeAl_2O_4$, $BeGa_2O_4$, $AlGaO_3$, $YAlO_3$ (YAL), $YGaO_3$,



- 1, ■ 2, ▲ 3, ◆ 4, ◀ 5, ○ 6, ▼ 7, ▶ 8, ◁ 9, ▣ 10, ▤ 11, ▲ 12
 ◆ 13, ▣ 14, ▼ 15, ▣ 16, ▲ 17, × 18, ▽ 19, - 20, ▣ 21, + 22, | 23

Рис. 2. Карта длин химических связей для простых и бинарных твердых оксидов: НЦС кристаллы-точки 1–15; ЦС кристаллы-точки 16–23. 1 – C_{6v} , 2 – C_{4v} , 3 – C_{3v} , 4 – C_{2v} , 5 – C_s , 6 – C_6 , 7 – C_3 , 8 – C_2 , 9 – C_1 , 10 – T, 11 – D_4 , 12 – D_3 , 13 – D_2 , 14 – D_{2d} , 15 – D_{3h} , 16 – D_{4h} , 17 – D_{3d} , 18 – D_{2h} , 19 – C_{3i} , 20 – C_{2h} , 21 – C_{4h} , 22 – O_h , 23 – T_h . Линия 1–2 – граница кристаллов с $N_s \geq 6$. Линия 3 – биссектриса. I–II – эллипсы «ацентричности». III – окружность – граница для кристаллов с $9.1 \geq N_s \geq 8$

$ScAlO_3$ находятся внутри окружности III вблизи внутри и вне границ эллипсов «ацентричности». То-есть, наиболее твердые оксиды находятся в центре карты ДОС, а за пределами окружности III до линий 1-2 располагаются кристаллы с $6 \leq N_s \leq 8$.

Аналогичным образом на карте ДОС построено расположение кристаллов с учетом их величины T_m . Здесь также показано, что наиболее огнеупорными являются простые оксиды, находящиеся внутри окружности с центром «тугоплавкости» – кристаллом тораниита, ThO_2 . Точечная симметрия кристаллов этих простых оксидов является кубической O_h , T_h , ромбической D_{2h} , и моноклинной C_{2h} .

Литература

1. Юшкин Н. П. Механические свойства минералов. Л.: Наука, 1971. 281 с.
2. Фекличев В. Г. Диагностические константы минералов. Справочник. М.: Недра, 1989. 179 с.
3. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
4. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М. П. Шаскольская (Ред.). М.: Наука, 1982. 632 с.
5. Самсонов, Т. Г. Буланкова, А. Л. Бурькина и др. Физико-химические свойства оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1969. 455 с.
6. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Кирьянова И. Е. Взаимодействие HfO_2 с оксидами Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и Lu_2O_3 при высоких температурах // Неорганические материалы, 1984. Т. 20, № 12. С. 1991–1997.

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ВЗАИМОСВЯЗИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО»

Б. И. Кидяров, В. В. Атучин

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
 kidyarov@isp.nsc.ru

Набор свойств кристаллических минералов во многом однозначно связан согласно принципу Неймана с их точечной симметрией [1]. Эта известная взаимосвязь 32 типов точечной симметрии кристаллов с их сегнетоэластичными, магнитными, и четырьмя ацентричными свойствами была формализована нами в виде наглядной схемы-таблицы [2]. В частности проблема выбора структурных данных кристаллов из набора возможных структур возникает во многих случаях при различении нечетких нецентросимметричных (НЦС) и центросимметричных (ЦС) структур [3]. Анализ обобщенной взаимосвязи «состав–структура–свойство» хорошо устанавливается при построении множеств «минимальная длина химической связи первого – второго компонентов кристалла» с обозначением символов точечных симметрий и ранжированного уровня физических свойств

[4]. С другой стороны в кристаллофизике уже выявлены некоторые эмпирические взаимосвязи «свойство–свойство», образующие относительно четкие или нечеткие множества, и соответственно относящиеся к классу четких или нечетких функций [4–6].

Поскольку каждый кристалл обладает значительным набором различных свойств, то при практическом подборе материала, подходящего для тех или иных целей, необходимо знать как можно более широкую и полную таблицу его данных [6]. Это обусловлено тем, что максимальная, или оптимальная величина «желаемого» свойства часто сопровождается «нежелательной» величиной другого свойства, которую необходимо минимизировать. Поэтому накопление расширенных табулированных справочных структурных и физических данных в заданных классах материалов является исходным этапом в установлении

обсуждаемых «скрытых» взаимосвязей. Здесь мы представим данные по взаимосвязи «длина химических связей — структура-свойство» для одного из классов тройных оксидов, простых и бинарных ниобатов, достаточно многочисленных среди минералов.

Длины химических связей в настоящее время относительно надежно выявлены для многих классов не только оксидов, но и для других классов минералов. Используя эти величины как ключевой параметр для сравнения различных структур и свойств кристаллов можно уточнить «скрытые» взаимосвязи в основной триаде материаловедения: «состав-структура-свойство» [4, 6, 7]. Отметим, что тензорное представление трех «ацентричных» свойств кристаллов полностью идентично (пьезоэлектрических (ПЭ), электрооптических (ЭО), и нелинейно-оптических (НЛО)). Это позволяет выбрать наиболее легко оцениваемую НЛО — восприимчивость кристаллов ($\chi^{(2)}$) как первый информативный параметр степени «ацентричности» кристаллов.

Далее нами собрана сводка данных по структуре, длинам оксидной связи и ацентричным свойствам более 180 НЦС — ниобатов, имеющих общую формулу типа $M_m N b_p O_t$, $E_m N b_p O_t$, $M_m E_n N b_p O_t$ or $E_m E_n N b_p O_t$. Размеры катионов М и Е удовлетворяют соотношению $124 \text{ пм} < L(E-O) < 202 \text{ пм} < L(M-O)$, где $L(E, M-O)$ являются кратчайшими оксидными длинами связи между катионами Е или М и анионом кислорода. Для примера в таблице представлены состав, структура и параметры 13 НЦС-кристаллов ниобатов, обладающих высокой величиной НЛО-восприимчивости $\chi^{(2)}$.

На рисунке показано положение НЦС кристаллов простых и двойных ниобатов на карте длин химических связей (L). Видно, что эти кристаллы находятся внутри розетки из трех эллипсов «ацентричности» I—III.

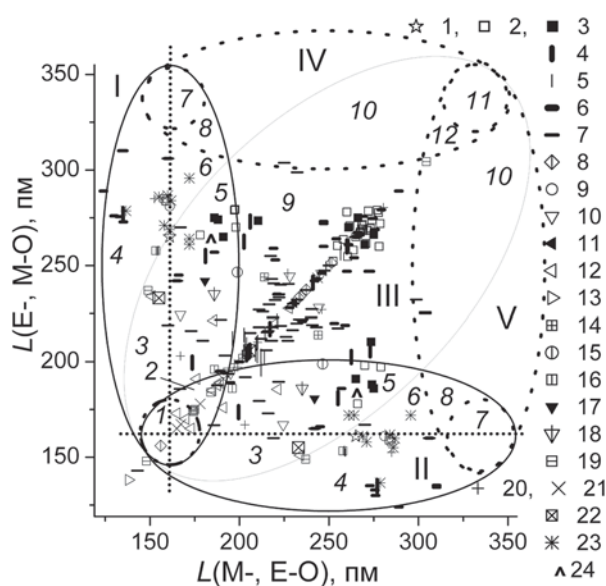


Рис. 2. Эллипсы «ацентричности» для кристаллов ниобатов. Точечная симметрия: 1 — C_{6v} , 2, 3 — C_{4v} , 4, 5 — C_{3v} , 6, 7 — C_{2v} , 8, 24 — C_s , 9 — C_6 , 10 — C_3 , 11, 12 — C_2 , 13 — C_1 , 14 — T , 15 — D_6 , 16 — D_4 , 17, 18 — D_3 , 19 — D_2 , 20 — D_{2d} , 21 — S_4 , 22 — T_d , 23 — D_{3h} . Кристаллы со структурой 3, 4, 6, 11, 17, 24 имеют высокое значение $\chi^{(2)}$

Построение вспомогательных эллипсов IV—V способствует четкому разбиению розетки на отдельные подобласти 1—12, в которых НЦС ниобаты обладают различными структурами, и отличающейся градацией нелинейно-оптических (НЛО) свойств ($\chi^{(2)}$). Здесь НЛО ниобаты с заметной величиной $\chi^{(2)}$ выделены на карте темными точками, которые расположены в областях 2-5 и 9. При этом наивысшими НЛО-свойствами обладают полярные кристаллы (C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} , C_2 , C_s) из областей 4 и 9, включенные в таблицу, в то время как для неполярных кристаллов (D_3 , D_4) НЛО-вос-

Ацентричные свойства полярных НЦС-ниобатов с $\chi^{(2)} > 10 \text{ пм/В}$

№	Химическая формула	Симметрия	L, пм			P_s , мкК/см ²	d, пК/Н	r, пм/В	$\chi^{(2)}$, пм/В
			М-О	М/Е-О	Нb-О				
1	$LiNbWO_6$	C_{3v}	199.5	173.6	191	70			~70
2	$Li_{0.941}Nb_{1.0118}O_3$	C_{3v}	205.3	205.3	187.7	71	78	32.2	40.68
3	$LiNbO_3$	C_{3v}	205	205	187.62	50	78	32.2	30.3
4	$Pb_6Ti_2Nb_8O_{30}$	C_{2v}	253	187	166	1.4			28.2
5	$KNbO_3$	C_{2v}	274.6	274.6	187.4	30	107	450	20.1
6	$Ba_4Na_2(Nb_{10}O_{30})$	C_{2v}	264	254.1	183.5	40	52	92	20
7	$Ba_{4.13}Na_{1.74}(Nb_{10}O_{30})$	C_{2v}	267.1	266	183	40	52	92	20
8	$Pb_2KNb_5O_{15}$	C_{2v}	273	247	163				20
9	$Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$	C_{4v}	266	188	178	22	18	47	15.1
10	$Ca_2Nb_2O_7$	C_2	228	228	182		40	25.5	15
11	$Li_{4.07}K_{5.7}Nb_{10.2}O_{30}$	C_{4v}	273.5	210.4	184.6	25	18	78	12.7
12	$K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$	C_{4v}	283.7	159	176				12
13	$BaNb(IO_3)_5$	C_s	262.3	178.0	173.3				10.5

Примечание. P_s — спонтанная поляризация; d — пьезокоэффициент; r — электрооптический коэффициент.

приемчивость значительно меньше $\chi^{(2)} < 1.8$ пм/В. С другой стороны в областях 7, 10-12 НЦС кристаллы ниобатов пока еще не найдены.

Однако для других классов тройных оксидов (алюминатов, силикатов и т.д.), уже выявлено, что их НЦС кристаллы в этих областях не обладают измеримыми, или заметными ацентричными свойствами [7, 8].

Построив зависимости $\chi^{(2)} = F(L)$, мы нашли, что при длинах оксидной связи Nb — O, равных 165 и 191 пм для кристаллов ниобатов $Pb_2KNb_5O_{15}$ (C_{2v} , $\chi^{(2)} \geq 20$ пм/В), и β -LiNbWO₆ (C_{3v} , $\chi^{(2)} \geq 70$ пм/В) наблюдаются два максимума величины $\chi^{(2)}$ (таблица).

Таким образом более детальный феноменологический анализ взаимосвязи «состав — структура — параметр — свойства» кристаллов позволяет выявить расположение кристаллов ряда полярных структур, имеющих высокие НЛО-свойства, на карте длин оксидных связей. Проведенный нами подобный анализ для основных классов бинарных и тройных оксидных кристаллов показал, что наиболее высокими НЛО-свойствами обладают кристаллы иодатов, ниобатов, титанатов и танталатов [4]. Знание изложенных закономерностей позволяет в некоторой степени прогнозировать НЛО-свойства новых синтезируемых оксидных соединений и таким образом осуществлять дизайн перспективных НЛО материалов. Ранее нами синтезированы новые, подобные ниобатам, НЛО-кристаллы иодатов $LiBa_2(IO_3)_5$, $NaBa_2(IO_3)_5$, $BaPb(IO_3)_4$, $SrPb(IO_3)_4$ [4]. Величина $\chi^{(2)}$ этих кристаллов составляет ~ 10-12 пм/В. Эти кристаллы являются полными химическими и структурными аналогами известных НЛО кристаллов ниобатов: $BaSrNb_4O_{12}$ (C_{4v}), $NaBa_2Nb_5O_{15}$ (C_{2v} , C_{4v}), $LiBa_2Nb_5O_{15}$ (C_{4v}) [9].

Следовательно, накопление структурных и физических данных в заданных классах материалов позволяет систематизировать их и выявлять области поиска новых перспективных фаз, обладающих теми или иными ценными для технических применений свойствами [4, 6—8].

Литература

1. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
2. Кидяров Б. И., Атучин В. В. Таксономия кристаллических минералов по взаимосвязи «структура—свойство» // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 44—45.
3. Архипенко Д. К., Мороз Т. Н. О возможности уточнения пространственной группы минерала на основе анализа правил отбора колебательных спектров // Кристаллография. 1996. Т. 41, № 6. С. 1002—1007.
4. Кидяров Б. И., Атучин В. В., Первухина Н. В. Взаимосвязь макро- и микроструктуры с нелинейно-оптическими свойствами кристаллов иодатов и титанатов // ФТТ. 2009. Т. 51, № 8. С. 1460—1463.
5. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В. и др. Акустические кристаллы. Справочник / Ред. М. П. Шаскольская. М.: Наука. 1982. 632 с.
6. Кидяров Б. И. Взаимосвязь «состав-температура плавления — твердость» простых и бинарных оксидных кристаллов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2010. Т. 7, № 4. С. 39—44.
7. Кидяров Б. И., Атучин В. В. Систематизация взаимосвязи «состав — структура — нелинейнооптические свойства» кристаллов алюминатов // Вестник СибГУТИ. Тематический выпуск «Методы и результаты исследования характеристик веществ в конденсированном состоянии», 2009. №3(7). С. 32—38.
8. Атучин В. В., Кидяров Б. И., Первухина Н. В. Классификация и соотношение «состав — структура—свойство» для кристаллов бинарных нецентросимметричных силикатов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008, Т.5, № 1. С. 7—10.
9. Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ И ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИХ КОЛЛЕКЦИЙ ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКИХ МУЗЕЕВ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ КАФЕДРЫ МУЗЕОЛОГИИ СПбГУ

Г. Н. Киселев

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
genkiselev@yandex.ru

В музеологии как науке о музеях массового типа [А. Ф. Котс, 1952] значительное внимание уделяется естественно-историческим музеям. И это достаточно объективно отражено в программах обучения студентов-музейщиков в университетах. В большинстве научно-исследовательских и историко-краеведческих музеев представлены разделы по различным направлениям естествознания, в том числе, присутствуют

разделы по геологии, минералогии, палеонтологии, биологии и экологии.

Широко используются музейными работниками предметы классической минералогии, палеонтологии и геологии как наук, как неотъемлемые части былых биосфер, страницы каменной книги летописи Земли и маркеры для установления важнейших рубежей эволюции литосферы.

Минералы, окаменелости и образцы горных пород являются объектами музейного хранения и почти повсеместно включаются в экспозиции муниципальных и вузовских естественнонаучных и учебно-научных музеев.

В последние десятилетия в условиях рынка изменился статус минералогических образцов и окаменелостей в России: они стали предметами купли-продажи на внутреннем и зарубежном рынках. Начавшись с неконтролируемых сборов минералов и фоссилий и хищений из музеев с целью продажи в 1985—1992 гг., вопросы приобретения данных предметов в последующие годы были регламентированы законодательными актами и постановлениями Правительства РФ.

В связи с этим при подготовке музейщиков нового типа, которые должны владеть знаниями и способностями по атрибуции, сертификации и экспертизе естественнонаучных предметов, в программы подготовки студентов включаются дисциплины по выбору в вариативной части учебного плана, которые разрабатываются и читаются студентам гуманитарных факультетов (историкам, философам) и экологам преподавателями естественнонаучных факультетов, специалистами-минералогами и палеонтологами. Опыт чтения таких дисциплин имеется в Санкт-Петербургском государственном университете. При этом в обязательном плане используется ознакомление с коллоквиумами учебнонаучного минералогического и палеонтологического музеев СПбГУ, Горного музея СПГГИ (ТУ) и естественноисторических музеев города Санкт-Петербурга. По итогам посещения музеев осуществляется тестирование и подготовка самостоятельных аналитических обобщений, которые защищаются на семинарских занятиях.

В лекционном материале даются примеры использования поделочных и декоративных минералов и окаменелостей древними людьми в прикладных целях, как обереги и предметы культа.

Приводятся примеры трансформации функций промышленных минералов и окаменелостей от бытовых предметов и сувениров в прошлом веке до объекта предпринимательства в наши дни. Известно, что к началу третьего тысячелетия изменилась парадигма финансирования музеев и фундаментальной науки в России в результате формирования новых экономических постулатов в стране, когда объекты природы вводятся в хозяйственный оборот и становятся нормальным рыночным продуктом. Это привело к необходимости изыскания новых возможностей выявления нетрадиционных направлений в естественнонаучных направлениях, в том числе и в деятельности музеев, вынужденных искать негосударственные варианты финансирования своей деятельности.

В этой связи в лекционном курсе и на практических занятиях представлены основные правовые акты, регулирующие пользование недрами с целью сбора поделочных и декоративных минералов, окаменелостей и блоков органогенных и других осадочных пород, приводится установленная система лицензирования и финансовые условия недропользования Закона «Об охране окружающей среды» (19.12.1991 г.); Закон «О недрах» (апр. 1992 г.). Особо отмечается позитивная

роль указанных законодательных актов в вопросах пресечения незаконных сборов минералов и окаменелостей на территории России. Эти законы позволили превращать палеонтологические ресурсы в составную часть разрабатываемых недр, в товар, который на основе частной собственности (Ст. 8. Конституции Российской Федерации), может служить основой бизнеса на палеонтологических и минералогических предметах на внутреннем и зарубежном рынках. Большую заинтересованность у студентов вызывают вопросы различных типов предпринимательской деятельности по заготовке, приобретению, переработке и торговле фоссилиями и минералами и варианты естественнонаучной продукции и товаров, предлагаемых на внутреннем и зарубежном рынках.

В последние годы наиболее экономически выгодным для частных предпринимателей и фирм является вывоз окаменелостей, минералов и горных пород за рубеж, что возможно в соответствии с Законом «О вывозе и ввозе культурных ценностей в РФ» (15 апреля, 1993 г.). В соответствии с данным законом все предметы из естественнонаучных музеев являются культурными ценностями и подпадают под действие Закона «О вывозе и ввозе ...». Будущим музейщикам подробно раскрывается роль органов государственного регулирования и контроля за вывозом и ввозом культурных ценностей и новые функции музеев как возможных центров атрибуции, сертификации, оценки и экспертизы в отношении естественнонаучных предметов.

Каждому студенту на практических занятиях предоставлена возможность ознакомиться с «Порядком проведения государственной экспертизы культурных ценностей ...», определенным Приказом Минкультуры РФ от 07.08.2001 г., № 844; и изучить «Перечень культурных ценностей, подпадающих под действие Закона от 15.04.1993 г. № 20, ст. 718».

Особое внимание при проведении процедуры атрибуции и экспертизы уделяется вопросу ответственности владельцев культурных ценностей, а также права и обязанности экспертов Минкультуры РФ при подготовке и проведении экспертизы (Постановление Правительства РФ от 27 апреля 2001 г. № 322), разъясняются возможные действия сторон в случае выявления объектов, не подлежащих вывозу за пределы России.

В новых финансовых условиях существования музеев важное значение для будущих работников музеев имеют знания основ маркетинга. В этой связи в лекционном курсе рассматриваются финансовые вопросы процедуры экспертизы, определяются параметры оценки стоимости естественнонаучных объектов (Закон «Об оценочной стоимости...» 2000 г.), а также вопросы страхования.

На примере деятельности ООО и ИП раскрываются вопросы все еще недостаточно эффективной роли государственных геологических структур и естественнонаучных объединений при регулировании вопросов сбора, хранения, обеспечения доступа и участия в решении вопросов вывоза палеонтологических материалов. Отсутствует налаженная система охраны геологических памятников природы, местонахождение фоссилий, эталонных разрезов и уникальных геологических объектов.

АРХЕОМИНЕРАЛОГИЯ И АРХЕОГЕММОЛОГИЯ — НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ (НА ПРИМЕРЕ БОЛГАРИИ)

Р. И. Костов

Горно-геологический университет, София

rikostov@yahoo.com

Минералогическая археология (археоминералогия или археологическая минералогия) как понятие введено с начала XX века американским геммологом Джорджем Кунцем. Археоминералогия — это комплексная наука об изучении всех аспектов вещественного направления (геохимия, минералогия, петрография, металлознание) в отношении памятников материальной культуре [1]. Эту науку можно рассматривать как направление геоархеологии, в котором осуществляется совместная археологическая и минералогическая интерпретация данных. В методическом аспекте археоминералогия изучает происхождение, химический и минеральный состав, физические свойства и диагностирует вид и степень обработки любого типа минеральных и родных изделий и объектов, которые созданы и использованы человеком. Кроме изделий из минералов и горных пород, это еще строительный, монументальный и скульптурный материал, материал для керамики и стекла, абразивы, минеральные краски, соли, биообъекты минерального происхождения, руды и металлы и т. п. Археогеммология изучает драгоценные и поделочные (декоративные) минералы и агрегаты, с точки зрения их эстетического воздействия и применения в прошлых периодах человечества. Как на пионеров археоминералогии и археогеммологии (в широком смысле понятий) в конце XIX и начале XX века можно указать на Джорджа Фредерика Кунца (1856—1932) в США [2] и Александра Евгеньевича Ферсмана (1883—1945) в России [3; см. опубликованные после его кончины два тома «Очерки по истории камня»]. Кристаллограф и минералог Георгий Георгиевич Леммлейн (1901—1964) также работал активно в этом направлении.

Многолетние исследования и большое количество новых открытий археологов ставит множество вызовов в методическом плане при изучении известных и новых артефактов: большинство артефактов не были объектом специальных научных исследований современными методами; некоторые из опубликованных данных (диагностика) являются неверными, некорректными или плохо интерпретированными; отсутствие первичной или достоверной документации для артефакта; из-за своего музейного статуса многие из археологических изделий невозможно или трудно изучить ненарушающими методами; отсутствие информации из соседних или других стран мира (для сходного по минеральному составу артефакта); датирование артефактов, а одновременно и событий, надо переоценить (в большинстве случаев стоит проблема определения источника сырья).

В поле охвата современной археоминералогии можно включить следующие основные задачи и направления [4]: изучение состава и свойств минералов

и изделия из минералов, продуктов их переработки из археологических объектов; установление роли минералов в жизни и культуре древних народов, а также их разнообразия в археологическом инвентаре; установление источников минерального сырья; применение археологических данных в поиске полезных ископаемых; познание технологии переработки минералов; раскрытие торгово-обменных связей; использование современных методов минералогических исследований; выделение археореперных и археоиндикаторных минералов; применение в археологии полевых минералогических методов; анализ мифов, преданий и древних литературных источников; создание археоминералогических банков данных и археоминералогических экспозиций в музеях геолого-минералогического направления.

В региональном плане (в Российской Федерации), в 1988 году в Сыктывкаре был проведен первый минералого-геологический семинар, посвященный минералам в культуре уральского региона [5], а в 2005 году — международный семинар «Археоминералогия и ранняя история минералогии» [6]. В конце октября 2008 года в Софии был проведен первый мировой форум геоархеологов и археоминералогов — конференция «Geoarchaeology and Archaeomineralogy», с двумя экскурсиями по археологическим музеям и по древним каменным памятникам на юге и на севере страны [7].

Сотрудничество ученых геолого-минералогического и археологического направления в Болгарии в течении нескольких последних лет продолжает активно развиваться. Оно связано с накоплением новых открытий и с возможностями применения современных методов исследования. Были опубликованы две монографии: об археоминералогии и археогеммологии неолитного и энеолитного периода [1], а также о значении драгоценных камней в жизни древних болгаров (Гиндукуш и Памир; Кавказ; Волжская Булгария; Болгария на Балканах) [8]. Особое внимание уделяется некоторым археореперным минералам, таким как нефрит, сердолик, бирюза [1] и аметист [9]. Некоторые известные и новейшие открытия археологов и археоминералогов на территории Болгарии нашли свое место во втором издании фундаментальной монографии Джорджа Раппа «Archaeomineralogy» [10]. Опубликованы две библиографии по археоминералогии. Одна из них — по минералам и горным породам Северной и Центральной Америки [11], а другая (совместно с геоархеологией) — по данным публикаций о Болгарии [12].

Археоминералогию можно систематизировать следующим образом: в аспекте изучения иерархии веществ (элемент — минерал — горная порода, с применением геохимических, минералогических и пет-

рографических методов); в прикладном аспекте (нерудные и рудные ископаемые: например, исследование данного металла, его происхождения и обработки — археометаллургия; исследование драгоценных и поделочных минералов — археогеммология; исследование метеоритного вещества в археологическом контексте — археометеоритика); в аспекте археологической периодизации (палеолит — неолит — энеолит — бронзовый век — железный век; античность, средние века и т. д. с подразделами и с учетом региональной специфики); в методическом аспекте с применением физических и химических методов для определения состава, структуры и физических свойств минерального артефакта, а также методов датирования минерала, времени его обработки и наложенных воздействий; в технологическом и художественном аспекте (обработка и переработка; развитие художественного стиля); в аспекте сохранения и консервации артефакта или объекта (состав и поверхностные свойства; климатические и биологические воздействия); в аспекте музейной и научной экспертизы (правильная диагностика и определение поделок и имитаций).

Специалисты и ученые хорошо знакомы с некоторыми обобщениями по природным минеральным материалам и ресурсам древних цивилизаций, например, в Месопотамии [13], в Древнем Египте [14, 15] и в Китае [16]. Как пример археометаллургического направления в отношении территории Болгарии можно указать монографию о первых медных месторождениях Европы [17]. Конкретную или косвенную информацию о некоторых минералах и горных породах можно найти среди разнообразных мифов и легенд, а также среди разнообразных по виду художественных произведений [18]. Продолжается работа по переводам и современным анализам античных и средневековых источников о драгоценных камнях и других минералах [см. например, 19]. Сравнение данных этноминералогии и археоминералогии (археогеммологии) также считается продуктивным.

Среди разнообразных направлений археогеммологии следует выделить глиптику как замечательное искусство (камнерезное дело) в применении к геммам — изделиям из драгоценного или поделочного камня с врезанными (инталии) или выпуклыми (каммеи) изображениями. В эпохи античности это искусство получило широкое распространение в Древней Греции и в Древнем Риме [20, 10]. Интерпретация изображений, вид и качество техники резчика, диагностика и определение происхождения сырья для гемм — это основные задачи для археоисследователя [21].

Будущее археоминералогии и археогеммологии связано с сотрудничеством на международном уровне и с участием в разнообразных междисциплинарных проектах с применением современных методов анализа и датирования минерального сырья.

Литература

1. *Костов Р. И.* Археоминералогия на неолитни и халколитни артефакти от България и тяхното значение в гемологията. София: Изд. къща “Св. Иван Рилски”, 2007. 126 с.
2. *Kunz G. F.* The Curious Lore of Precious Stones. New York: Dover, 1971 [1913]. 406 p.
3. *Ферман А. Е.* Задачи исследования камня в предметах археологии и истории культуры // Изв. Института археологической технологии, Вып. 1, 1922. С. 9–24.
4. *Юшкин Н. П.* Археоминералогия: становление и перспективы // Археоминералогия и ранняя история минералогии. Сыктывкар: РАН, 2005. С. 5–6.
5. *Юшкин Н. П.* Проблемы археологической минералогии Урала // Минералы в материальной культуре древних уральских народов. Свердловск: 1988. С. 3–7.
6. Археоминералогия и ранняя история минералогии. Сыктывкар: РАН, 2005. 195 с.
7. *Geoarchaeology and Archaeomineralogy* (Ed. by Kostov R. I., Gaydarska B., Gurova M.). Proceedings of the International Conference. Sofia, 29–30 October 2008. Sofia: Publishing House “St. Ivan Rilski”, 2008. 380 p.
8. *Костов Р. И.* Скъпоценните минерали и метали в живота на древните българи. София: ТАНГРА Тан-НакРа, 2006. 246 с.
9. *Костов Р. И.* Аметистът като суровина в античната глиптика: произход и символика // Югоизточна Европа през Античността. София: НАИМ БАН, 2008. С. 82–93.
10. *Rapp G. (R.)*. Archaeomineralogy. Berlin — Heidelberg: Springer, 2009. 348 p.
11. *Mitchell R. D.* Archaeomineralogy: An Annotated Bibliography on North and Central America (1840—1981). Edwardsville: Southern Illinois University, 1986. 209 p.
12. *Костов Р. И.* Геоархеология и археоминералогия: артефакти и обекти от България (библиография). София: Изд. къща “Св. Иван Рилски”, 2008. 47 с.
13. *Moorey P. R. S.* Ancient Mesopotamian Materials and Industries. The Archaeological Evidence. Oxford: Clarendon Press, 1994. 414 p.
14. *Lucas A.* Ancient Egyptian Materials and Industries. London: E. Arnold, 1962. 523 p.
15. *Ancient Egyptian Materials and Technology* (Ed. by Nicholson P. T., Shaw I.). Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 724 p.
16. *Lauffer B.* Jade: Its History and Symbolism in China. New York: Dover, 1989 [1912]. 370 p.
17. *Черных Е.* Горное дело и металлургия в древнейшей Болгарии. София: БАН, 1978. 387 с.
18. *Костов Р. И.* Митологична гемология. София: Наука и изкуство, 1993. 213 с.
19. *Костов Р. И.* Орфическа литика. София — Москва: Pensoft, 2009. 52 с.
20. *Zazoff P.* Die antiken Gemmen. München: C. H. Bech'sche Verlagsbuchhandlung, 1983. 446 S.
21. *Димитрова-Милчева А.* Антични геми и камее от Националния археологически музей. София: Септември, 1980. 187 с.

МИНЕРАЛЫ-КОНЦЕНТРАТОРЫ ЗОЛОТА В ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЯХ ПРИАМУРЬЯ

И. В. Кузнецова¹, П. П. Сафронов², Т. Б. Макеева¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; *kuzia67@mail.ru, makeeva@ascnet.ru*

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток; *psafronov@mail.ru*

Добыча золота в Приамурье ведется более 100 лет и за это время многие из россыпей обрабатывались по нескольку раз. Главная причина плохого извлечения благородного металла связана с тем, что основное количество золота закапсулировано в других минералах. Изучение и оценка золотоносности россыпей, тонкодисперсного и наноразмерного золота в россыпных месторождениях и продуктах их обработки, является одним из важнейших условий для решения проблемы повышения эффективности россыпной золотодобычи.

При изучении техногенной россыпи руч. Веселый (Нижнеселемджинский золотоносный узел (Приамурье) установлено, что среднее содержание свободного золота в тяжелой фракции шлиха по минералогическому анализу 1473 г/т, а по данным атомно-абсорбционного метода Au содержится — 1758 г/т. Предполагается, что часть золота находится в минералах тяжелой фракции в связанном состоянии. В процессе золотодобычи, где до недавнего времени широко использовалась ртуть, активно происходит трансформация амальгам с высвобождением золота, при этом происходит заражение благородным металлом типичных акцессорных минералов поступивших в россыпи, таких как ильменит (Au — 110 г/т, Ag — 50 г/т) и циркон (Au — 280 г/т, Ag — 560 г/т).

Установлены основные золотосодержащие минералы в техногенной россыпи кл. Веселый: халцедо-

новидный кварц (Au 100—150 г/т, Ag 10—30 г/т), магнетит (Au 100—300 г/т, Ag 50—100 г/т) и самородный свинец (Au 60—140 г/т, Ag 20—50 г/т).

Наличие в шлихе халцедоновидного золотоносного кварца наряду с глинистыми минералами и гидроксидами железа является одним из индикаторных признаков прохождения стадии коры выветривания. Содержание такого кварца в россыпи руч. Веселый — 44 г/м³ промываемой породы. Наряду с общеизвестными минералами содержащими тонкодисперсное и наноразмерное золото, выявлены нетрадиционные минералы-концентраты Au — монацит (Au 400—680 г/т, Ag 400—600 г/т); рутил (Au 500—1000 г/т, Ag 20—70 г/т) и галенит (Au 5—10 г/т, Ag 1—2 г/т). Повышенную золотоносность минералов, генетически связанных со свинцом, отмечали многие исследователи [1, 2]. В россыпи руч. Веселый наблюдалось также обрастание зерен золота кристаллами галенита.

Галенит в пробе частично окисленный, его агрегаты незначительно окатаны. Структура поликристаллическая, зернистая. Некоторые его зерна, кроме включений других минералов (ильменита, касситерита, кварца и др.), содержат примазки амальгамированного золота (рис. 1).

В рудопроявлениях и в россыпях фиксируются киноварь и самородная ртуть. Часто Hg способствует процессам укрупнения золота с образованием амальгам [3].

Рутил в россыпи слабо окатанный, кристаллы обычно черного цвета, нередко имеют штриховку вдоль удлинения (рис. 2, а). Многие зерна, наряду с вростками кварца или алюмосиликата, и примесью Fe, содержат включения наноразмерного золота (рис. 2, б).

Монацит в россыпи полуокатанный, просвечивающий, светло-желтого цвета (рис. 3, а). Методами РЭМ на его поверхности (рис. 3, б, в), в дефектах структуры, зафиксированы включения микро- и наноразмерного золота (рис. 3, в)

Наличие отложений микро- и наноразмерного Au на поверхности и по дефектам структур золотосодер-

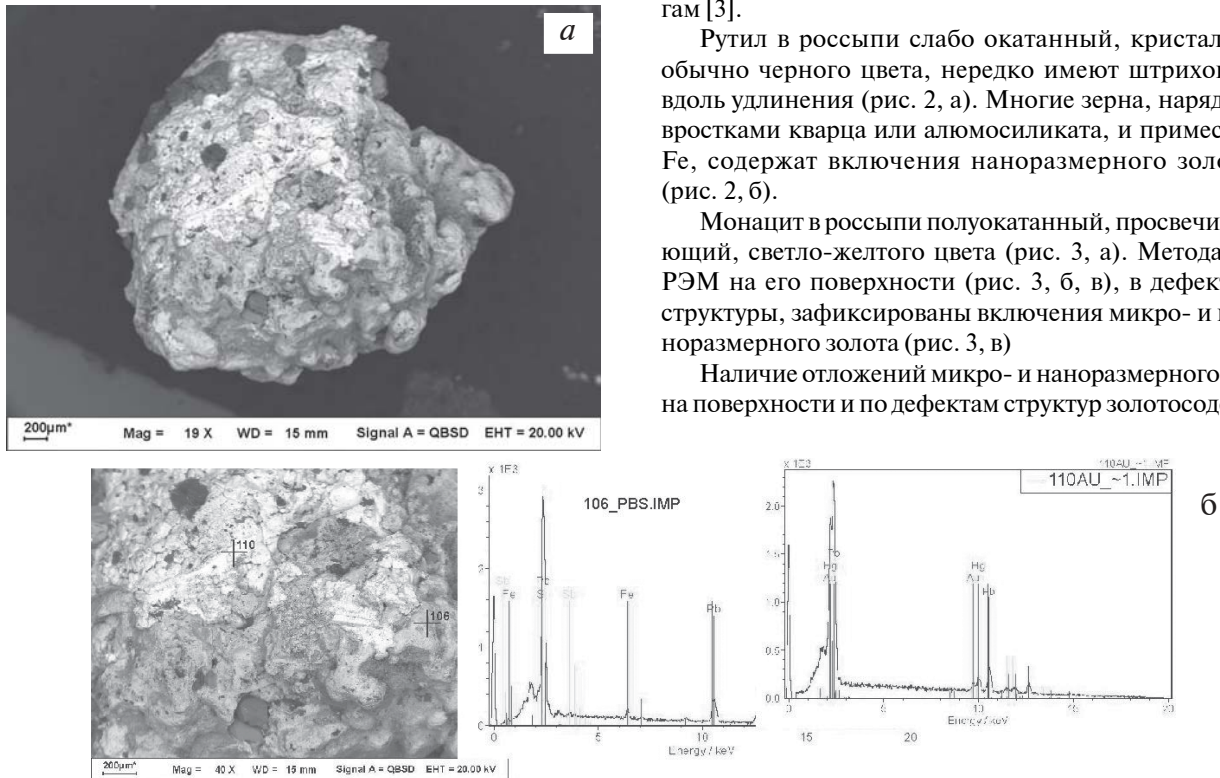


Рис. 1. Галенит из россыпи руч. Веселый (левый приток р. Некля) НЗУ: а — общий вид зерна; б — увеличенный фрагмент поверхности галенита (спектр 106), содержащий амальгаму Pb-Hg-Au (спектр 110). Изображения в отраж. электронах

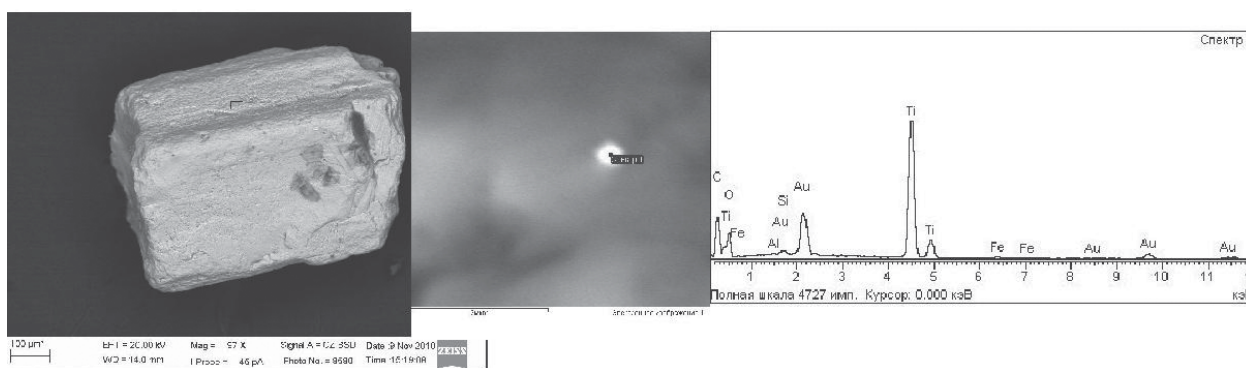


Рис. 2. Рутил из россыпи руч. Веселый: а — общий вид зерна; б — увеличенный фрагмент поверхности этого зерна с наночастицей высококопробного золота (~250—300 нм) в рутиловой матрице; в — энергодисперсионный рентгеновский спектр от данного выделения золота (эл-т Au) и от частично захваченной матрицы (эл-ты: Ti, O, примесь Fe) с сохранившимися на ее поверхности остатками алюмосиликата (Si, Al). Изображения в отраж. электронах

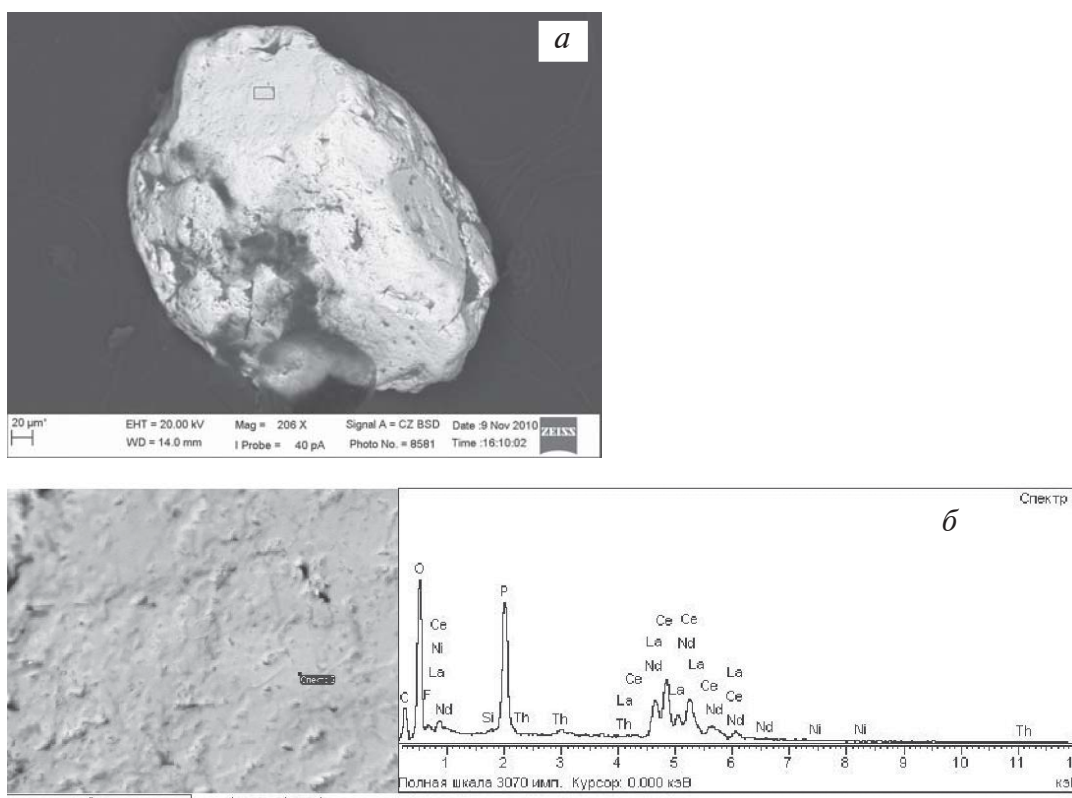


Рис. 3. Монацит из россыпи руч. Веселый: а — общий вид зерна; б — увеличенный фрагмент поверхности зерна монацита (спектр 2); в — участок с микрочастицей медистого золота (~1.2 мкм), находящейся в ассоциации с высокоуглеродистой породой в одной из интерстиций на поверхности этого монацита (спектр 1). Изображения в отраж. электронах

жащих минералов (галенита, рутила, монацита) говорит о гипергенном характере генезиса благородного металла.

При формировании техногенных россыпных месторождений происходят геологические процессы, связанные с гипергенным изменением состава пород, выведенных на дневную поверхность при новых параметрах давления и температур. При этом изменяются окислительно-восстановительные и другие физико-химические условия среды. То есть техногенез [4, 5] рассматривается как сжатый во времени и локализованный в пространстве гипергенез, проявляющийся в результате «реакции» поднятых из недр пород на новые условия среды и выражающийся в изменении их строения и состава, а также преобразовании полезных компонентов [6, 7].

В аллювии в восстановительных условиях, создаваемых деструкцией органического вещества, заболоченностью и отсутствием кислорода, происходит частичное разложение некоторых минералов с высвобождением закапсулированного в них тонкодисперсного и наноразмерного золота, и последующим его выносом и переотложением.

Процессы физико-химического преобразования вещественного состава россыпей (освобождение минералов из глинистых агрегатов, сростков и др.) и золота (высвобождение, вынос и переотложение), проявляющиеся в зоне гипергенеза и при разработке золотосодержащих месторождений, приводят к перераспределению концентраций тонкодисперсного золота и его укрупнению.

Литература

1. Моисеенко В. Г., Кузнецова И. В. Роль наночастиц золота, серебра и свинца в образовании месторождений благородных металлов // ДАН, 2010. Т. 430. № 3. С. 377–381.
2. Генералов М. Е., Наумов В. А. Преобразование золота в техногенных россыпях и отвалах Урала // Уральский геологический журнал. 1998. № 4. С. 19–56.
3. Шестернев Д. М., Татауров С. Б. Криогенез и ртутьсодержащие соединения в горно-промышленных отвалах. Якутск: Изд-во Института мерзловедения СО РАН, 2003. 178 с.

4. Ферсман А. Е. Геохимия. Л., 1934. Т. 2.
5. Шило Н. А. Учение о россыпях. М.: Издательство Академии горных наук, 2000. 632 с.
6. Юргенсон Г. А. Геотехногенез и экологическая безопасность // Вестник ЧитГУ. 2004. Т. 9. № 6. С. 160–164.
7. Наумов В. А., Наумова О. Б. О направленном формировании месторождений на примере техногенных россыпей золота // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки, 2010. Вып. 1. С. 282–287.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

О. Н. Лопатин¹, Р. И. Хайбуллин², А. Г. Николаев¹, В. И. Нуждин²

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

²Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань; *rik@kfti.knc.ru*

Методика ионной имплантации подразумевает ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетических ионов различных химических элементов [13]. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ ионов переходных химических элементов в образцы минералов и их синтетических аналогов выполняется на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Доза облучения обычно варьируется 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 большинства изученных минералов составляет 20–30 нм и большая часть внедренной примеси залегает в поверхностном слое образцов на глубине до 100 нм. Процесс торможения высокоэнергетических ионов при высоких значениях дозы облучения приводит зачастую к полной структурной аморфизации приповерхностного слоя образцов. В связи с этим, для отжига радиационных дефектов, рекристаллизации структуры и разгона внедренной примеси по кристаллу требуется постимплантационная термическая обработка облученной минеральной матрицы.

Высокодозная имплантация ионов железа в бесцветные пластины уральского горного хрусталя и термическая обработка образцов привели к изменению окраски последних на желтовато-оранжевую. Изучение обработанных образцов методами адсорбционной оптической спектроскопии и дифференциального термомагнитного анализа позволило связать появление новообразованной окраски с наличием в образцах тонко дисперсной фазы гематита [4].

Имплантация ионов марганца в кристаллы уральского кварца и пластины бесцветного синтетического корунда, и термическая обработка данных образцов привели к возникновению как у кварца, так и у корунда стойкой розовато-коричневой окраски. Изу-

чение имплантантов термомагнитным анализом позволило объяснить возникновение наведенной розовато-коричневой окраски образцов наличием в обработанных матрицах кварца самостоятельной ультрадисперсной парамагнитной фазы (курнакит-гаусманита). Изменение окраски корундов в процессе имплантации и отжига объясняется формированием в матрице корунда самостоятельной фазы шпинелида и вхождением ионов двухвалентного марганца в тетраэдрические позиции структуры новообразованной шпинели [6].

Имплантация высокоэнергетических ионов кобальта в бесцветные пластины синтетического корунда и их постимплантационная обработка привели к изменению окраски пластин на голубую, сравнимую с таковой у природных сапфиров. Рентгендифрактометрическое изучение имплантированных и отожженных пластин голубого корунда позволило выявить в матрице новообразованную фазу шпинели, сформированной, очевидно, по эпитаксиальному механизму роста. Наведенная голубая окраска корунда объясняется электронными переходами в ионах двухвалентного кобальта, занимающих тетраэдрические позиции кристаллической структуры синтезированной в корунде шпинели [5].

После проведения имплантации ионов кобальта и марганца в пластины бесцветного синтетического рутила и отжига последних, препараты рутила были окрашены соответственно в оливково-зеленый, либо оранжевый цвет. Изучение обработанных рутилов методами оптико-спектроскопического микрозондирования позволило выявить изоморфное вхождение имплантированных ионов в октаэдрические позиции кристаллической структуры исходной матрицы [1, 2, 10, 11].

Имплантация ионов железа в кристаллические матрицы бесцветного природного берилла (гошени-

та) и отжиг образцов привели к изменению окраски бериллов на золотистую, в англоязычной литературе характеризуемую как «goldberyl». Интерпретация оптических и гамма-резонансных спектров обработанных образцов позволила выявить изоморфное вхождение имплантированных ионов железа как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции структуры минерала [3, 12].

Аналогично, имплантация в структуру бесцветного берилла высокоэнергетичных ионов ванадия и постимплантационный отжиг образцов привел к радикальному изменению окраски последних на изумрудоподобную, луково-зеленую. Природа окраски имплантированных и отожженных, зеленых бериллов объясняется изовалентным изоморфизмом имплантированных ионов ванадия в октаэдрических, алюминиевых позициях кристаллической структуры минерала [9].

Проведена ионно-лучевая обработка природных, ограненных кристаллов алмаза легкими по массе ионами инертного химического элемента (гелия) с дозой облучения в диапазоне от $0.2 \cdot 10^{16}$ — $2.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². В зависимости от режимов имплантации, алмазы приобрели желтый или черный цвет окраски высокой насыщенности. Никакой постимплантационной термической обработки при этом не потребовалось. Микроскопическое изучение облученных кристаллов с применением методики 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». Экспериментальное изучение имплантационно обработанных алмазов с привлечением методики адсорбционной оптической спектроскопии, позволило выявить в оптических спектрах облученных образцов ряд характеристичных полос поглощения, связанных с радиационным повреждением и формированием в структуре алмаза комбинаций различных электронно-дырочных центров, аналогичных тем, которые наблюдаются у природных алмазов фантазийной окраски [8].

Продоланная работа показала, что методика высокодозной ионной имплантации является эффективным способом изменения колориметрических и квантово-оптических свойств (окраски) минералов, и представляет собой экспрессный способ облагораживания, т. е. модификации камнесамоцветного минерального сырья. Углубление методов ионной имплантации до уровня промышленных технологий позволит в перспективе создать новый класс драгоценных камней — имплантантов [7].

Работа проведена при финансовой поддержке грантов ДЗН КФУ и госконтракта по линии ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», проект № П-822.

Литература

1. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Оптические свойства и кристаллохимия синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // ЗРМО. 2006. № 6. С. 79—88.
2. Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Люминесценция синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // Кристаллография, 2007. Т. 52, № 5. С. 910—914.
3. 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.
4. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Ибрагимов Ш. З. и др. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2002. № 6. С. 35—41.
5. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А. и др. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Ученые записки КГУ. 2005. Т. 147, Кн. 3. С. 65—72.
6. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Возможности ионной имплантации в геммологии // Ученые записки КГУ. 2006. Т. 148, Кн. 4. С. 105—112.
7. Лопатин О. Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов: Автореферат диссертации доктора геол.-мин. наук. Казань, 2010. 40 с.
8. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Николаев А. Г., Нурждин В. И. К вопросу о «черных бриллиантах» // Ученые записки КГУ. 2010. Т. 152, Кн. 1. С. 244—252.
9. Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Николаев А. Г. Имплантация ионов ванадия в кристаллическую структуру природного берилла // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2010. № 6. С. 12—16.
10. Трошина Ю. И., Хайбуллин Р. И., Базаров В. В. и др. Окрашивание кристаллов рутила путем имплантации ионов марганца, железа и кобальта // Ученые записки КГУ. 2006. Т. 148, Кн. 1. С. 71—81.
11. Guller S., Rameev B., Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Aktas B. EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. V. 322. P. 113—117.
12. Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Vagizov F. G. et al. Coloration of natural beryl by iron ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research, 2003. B 206. P. 277—281.
13. Townsend P. D., Chandler P. J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge University Press, Cambridge, 1994. 280 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КОНЦЕНТРАТАХ ОЧК МЕТОДОМ ЭПР (ЮЖНО-УРАЛЬСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО КВАРЦА)

В. П. Лютоев¹, Л. А. Борисов²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²ФГУП «ЦентрКварц», Москва

Особо чистый кварцевый плавочный концентрат является важным сырьевым компонентом для высоких технологий в полупроводниковой электронике, солнечной энергетике, оптоволоконной и оптической промышленности. Современные технологии обогащения кварцевого сырья позволяют практически полностью освободиться от минеральных примесей, структурные примеси в кварце при этом остаются практически неудаляемыми. Нами изучено распределение структурных примесей в концентратах ОЧК промышленных месторождений гранулированного кварца на территории Челябинской области (Таштыбутакское, Черкасинское и Баландинское). Для получения концентратов ОЧК пробы подвергались термодроблению с выделением фракции 5–20 мм, затем последовательно производились фотометрическая сепарация, измельчение до фракции 0.25–0.5 мм, магнитная и электромагнитная сепарация, обработка в 16 % HCl. Для определения содержания примесных элементов в концентратах использованы методы ИСП-спектрии (ФГУП ЦНИИГРИ, Москва) и ЭПР (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар).

Основные структурные примесные дефекты в решетке кварца связаны с изоморфными ионами алюминия. Замещение ими кремния происходит по схеме гетеровалентного изоморфизма с компенсацией локального избыточного отрицательного заряда щелочным ионом или протоном, находящимся в ближайшем с-канале. Известны также более сложные варианты вхождения алюминия в решетку кварца [7]. В ней могут присутствовать также ионы титана и германия, изовалентно замещающие ионы Si^{4+} . Формирование парамагнитных состояний, детектируемых ЭПР, происходит в результате воздействия ионизирующей радиации на кварц. При этом ионы кислорода первой координационной сферы Al теряют один электрон (захватывают «дырку»), а щелочной ион диффундирует к другим ловушкам. В качестве последних могут выступать изоморфные примеси четырехвалентных ионов германия и титана, перешедшие в парамагнитное трехвалентное состояние при захвате избыточных электронов, сгенерированных радиационным полем. В результате формируются стабильные дырочные Al-парамагнитные центры ($[AlO_4]^0$) и электронные центры на трехвалентных ионах германия и титана ($[GeO_4/M^{+}]^0$, $[TiO_4/M^{+}]^0$). При компенсации замещающего иона алюминия протоном захват соседним с Al ионом кислорода дырки не приводит к разрыву OH-связи, и стабильная парамагнитная форма $[AlO_4]^0$ не образуется.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) на порошковых препаратах в режимах, оптимальных для выявления минимальных количеств Ge-центров (ком-

натная температура, мощность СВЧ 40 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца около 200 мг), Al- и Ti-центров (77 К, мощность СВЧ 7 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца около 80 мг). Для нормирования интенсивности спектров использовалась линия ЭПР Mn^{2+} от референтного образца MgO, ампула с которым была закреплена на стенке резонатора. Абсолютные концентрации Ge-центров в пробах кварца были получены путем сравнения двойных интегралов их спектра и линии ЭПР стандарта ДФПГ, аттестованного на количество спинов во ФГУП ВНИИФТРИ. Для определения концентраций Al-центров был приготовлен лабораторный эталон с содержанием Al, по данным ИСП, 13 ppm. После его высокотемпературного отжига и облучения концентрации $[AlO_4]^0$ -центров была определена методом двойного интегрирования. В качестве мер количества спинов были использованы сухие порошки, замороженные водные и глицериновые растворы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Для уменьшения погрешности двойного интегрирования спектра $[AlO_4]^0$ -центров использовался его модельный аналог, рассчитанный с применением программного пакета EasySpin [9]. В зависимости от использованной меры полученные концентрации $[AlO_4]^0$ -центров в лабораторном эталоне лежат в диапазоне $(1.5-2.0) \cdot 10^{17}$ спин/г при среднем значении $1.9 \cdot 10^{17}$ спин/г (8.5 ppm Al). Измеренная таким образом концентрация $[AlO_4]^0$ -центров в известном эталоне ВИМС SE-1 примерно втрое ниже объявленной. Лабораторный эталон $[AlO_4]^0$ был использован также для определения концентрации Ti-центров.

Для перевода примесных центров в парамагнитные состояния исходные и предварительно прогретые в течение 1 ч при 1040 °C пробы кварца были подвергнуты γ -облучению дозами 0.5 Мрад (Ge- и Ti-центры), 30 и 60 Мрад (Al-центры). Данные дозы близки к насыщающим для названных парамагнитных центров [4]. Измеренные концентрации $[AlO_4]^0$ -центров в сериях проб, подвергнутых различным дозам облучения и отжигу, находятся в прямой корреляционной связи (рис. 1). Максимально высокие концентрации $[AlO_4]^0$ -центров получены в пробах, подвергнутых отжигу при 1040 °C и облученных дозой в 60 Мрад. При дозах облучения в 2 раза ниже (30 Мрад) их концентрация в среднем ниже всего на 5 %, что говорит о выходе дозной зависимости на «плато» в данном интервале доз. Поэтому основная часть исследованных проб была облучена только дозой 30 Мрад. Без предварительного отжига облучением генерируется примерно вдвое меньшее количество парамагнитных центров. Для объяснения этого эффекта высказывались предположения о термоактивированном внедрении примесей алюминия в регулярные позиции кремния ионов Al [8, 3], гомогенизации сегрегаций щелоч-

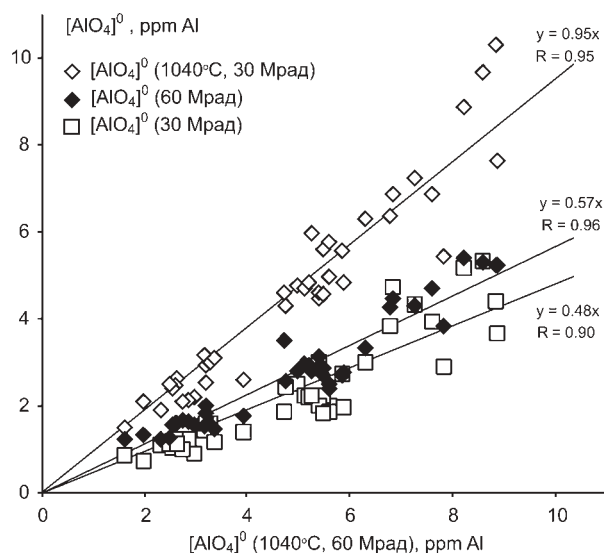


Рис. 1. Соотношения концентраций Al-центров, измеренных в пробах кварца Таштыбутакского, Черкасинского, Баландинского месторождений, подвергнутых различной терморadiационной активации

ных ионов или рекомбинации радиационных дефектов [2]. Экспериментально наиболее обоснована концепция термоактивированной перестройки $[AlO_4H^+]^0$ -дефектов в алюмощелочные комплексы [5, 6]. Последний механизм, вероятно, реализуется в нашем случае. Термоактивированный прирост парамагнитных предцентров во всех пробах примерно одинаково двукратный (рис. 2). По данным многочисленных оценок методом ЭПР, в том числе и наших, концентрации $[AlO_4H^+]^0$ -центров в жильном гидротермальном кварце близки к концентрациям щелочных разновидностей.

Германиевые центры были зарегистрированы во всех образцах в основном в виде их Li-разновидности с небольшой примесью Na-центров. Титановые центры в виде литиевой и в единичном случае водородной разновидности обнаружены в кварце жилы 7 Таштыбутакского месторождения (рис. 2). Лишь небольшая часть примесного титана растворена в решетке кварца (см. таблицу).

Сопоставление концентраций структурных примесей Al по данным ЭПР с данными ИСП приведено

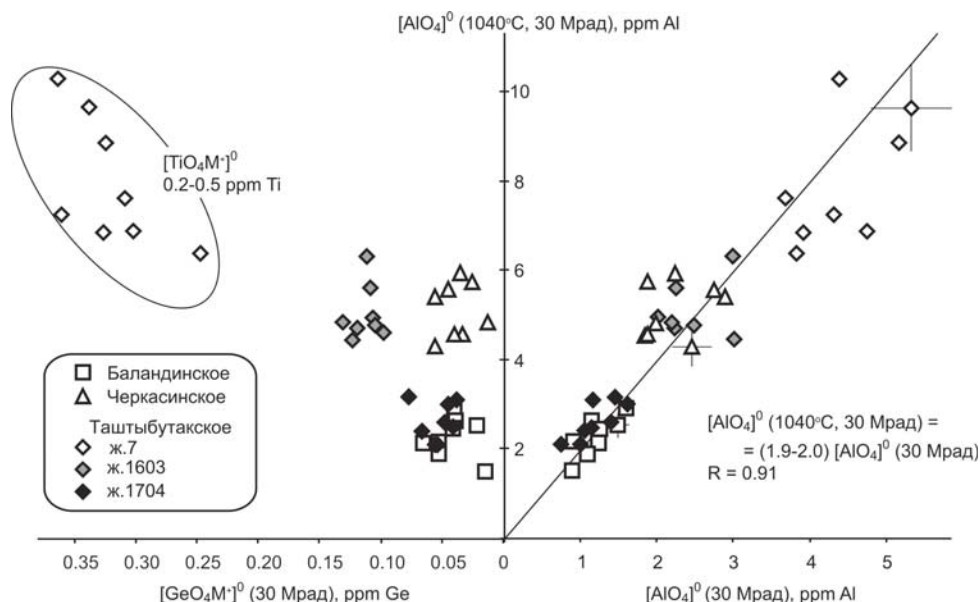


Рис. 2. Дифференциация кварца различных объектов по содержаниям парамагнитных Al-, Ge- и Ti-центров

Концентрации парамагнитных центров и содержание элементов примесей в кварце

Месторождение	$[AlO_4]^0$, ppm Al				$[GeO_4M]^0$ ppm Ge	$[TiO_4M]^0$ ppm Ti	ИСП, ppm	
	30 Mrad	60 Mrad	1040 °C, 30 Mrad	1040 °C, 60 Mrad			Al	Ti
Баландинское	1.2, 20% 0.9–1.6	1.6, 15% 1.2–2.0	2.3, 18% 1.5–2.9	2.7, 18% 1.6–3.2	0.04, 38% 0.01–0.06	не обн.	4.1, 50% 1.2–8.3	5, 109% 0.5–18.8
Таштыбутакское, ж. 1704	1.2, 22% 0.7–1.6	1.5, 10% 1.3–1.8	2.6, 15% 2.1–3.2	2.9, 20% 2.0–3.9	0.05, 24% 0.04–0.08	0	3.5, 83% 1.5–11.1	1.2, 52% 0.5–2.3
ж. 7	4.4, 13% 3.7–5.3	4.9, 9% 4.3–5.4	8.0, 17% 6.4–10.3	7.9, 10% 6.8–8.9	0.32, 11% 0.25–0.36	0.2, 53% 0.2–0.6	13, 31% 8.1–20.4	3.2, 18% 2.1–4.1
ж. 1603	2.4, 16% 2.0–3.0	2.9, 8% 2.5–3.3	5.0, 12% 4.5–6.3	5.4, 7% 5.0–6.3	0.11, 9% 0.10–0.13	не обн.	5.3, 28% 2.9–7.0	1.8, 28% 0.8–3.3
Черкасинское	2.2, 18% 1.8–2.9	2.9, 16% 2.4–3.8	5.1, 11% 4.3–6.0	5.7, 16% 4.7–7.8	0.04, 36% 0.01–0.06	не обн.	4.8, 32% 2.5–7.8	1.8, 50% 0.7–3.2

на рис. 3. В качестве меры полной концентрации структурного алюминия выбраны определения концентраций $[AlO_4]^{0-}$ -центров в пробах, подвергнутых высокотемпературному отжигу и облученных дозой 30 Мрад. При других вариантах активации центров получается аналогичная картина. Видно, что в пределах каждого из изученных объектов корреляция между данными ЭПР и ИСП-спектрометрии отсутствует и является очень слабой для всей выборки. Вероятно, подобные наблюдения приводят авторов ряда работ к выводам о некорректной ЭПР-оценке содержания структурного алюминия [1].

Следует обратить внимание на различие в разбросе значений данных двух методов в пределах каждого из объектов (см. таблицу). Для кварца всех пяти объектов коэффициент вариации данных ИСП-спектрометрии по крайней мере в два раза выше, чем аналогичные величины ЭПР-измерений. На диаграмме рис. 3. видно, что для каждого из кварцевых объектов отклонение точек от линии соответствия данных двух методов идет, в основном, в сторону высоких ИСП-концентраций Al. Причиной этого, скорее всего, является недостаточно высокая степень очистки проб от посторонних примесей. Алюминий вне регулярной структуры кварца методом ЭПР не регистрируется, но дает вклад в суммарную концентрацию этой примеси, определяемую методом ИСП-спектрометрии.

Области наименьших спектральных концентраций для каждого из объектов хорошо соотносятся с данными ЭПР. Соответствующий диапазон ЭПР-концентраций дает предел обогащения кварца объекта от посторонних фазовых примесей. В полях средних значений линия соответствия ИСП-ЭПР проходит по его центру, что указывает на возможное завышение концентрации $[AlO_4]^{0-}$ -центров в лабораторном эталоне примерно на 30 %.

Кварц изученных объектов по концентрациям примесных парамагнитных центров четко дифференцирован на три группы (рис. 2, 3). Наиболее высокие концентрации всех примесных центров характерны для кварца жилы 7 Таштыбутакского месторождения. Концентрация структурных примесей алюминия в нем нами оценивается в 6–10 ppm при общем его содержании 8–20 ppm. Средние значения концентраций основной структурной примеси – алюминия – присущи кварцу жилы 1603 Таштыбутакского месторождения и кварцу Черкасинского месторождения. В этом кварце практически весь примесной алюминий содержится в решетке кварца со значением концентрации 2.5–7.8 ppm. Кварц Черкасинского месторождения при этом имеет пониженные концентрации германия. Наиболее структурно чистым является кварц Баландинского месторождения и жилы 1704 Таштыбутакского месторождения, для него прогнозируется диапазон структурной примеси алюминия в 1.5–3.2 ppm при его валовом содержании 1.2–11 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционным проектом № 09-И-45-3002 фундаментальных исследований УрО РАН и грантом президента РФ поддержки ведущих научных школ НШ-7198.2010.5.

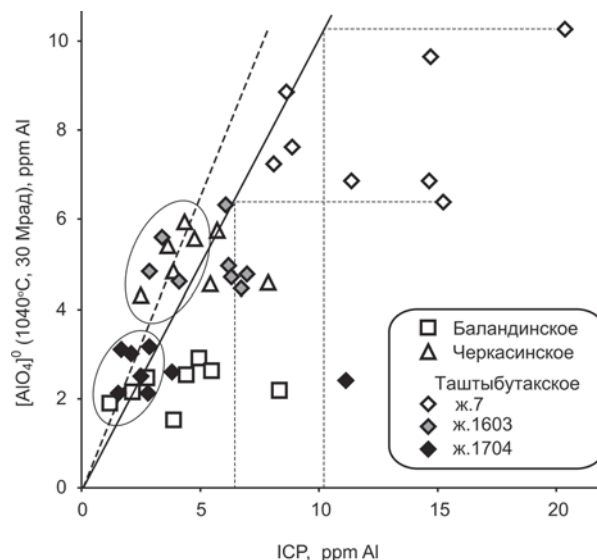


Рис. 3. Соотношение между концентрациями примесей алюминия, определенным по данным ИСП и ЭПР. Сплошная прямая соответствует равным ЭПР и ИСП концентрациям. Пунктирная наклонная прямая – линия скорректированной ЭПР-концентрации, полученная регрессией совокупности данных, очерченных эллипсом

Литература

1. Крылова Г. И. Вопросы надежности идентификации форм и количественных содержаний элементов-примесей в природных кварцах // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 104–128.
2. Матяш И. В., Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наукова думка, 1987. 168 с.
3. Раков Л. Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085–1096.
4. Раков Л. Т., Миловидова Н. Д., Мусеев Б. М. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. М.: ВИМС, 1991. 16 с.
5. Hallibarton L. E., Koumvakalis N., Markes M. E., Martin J. J. Radiation effects in crystalline SiO_2 : Role of Al // J. Appl. Phys., 1981. V. 52. P. 3565–3574.
6. Hashimoto T., Hase H., Hong D.-G., Fujita H., Katayama H. Correlation of aluminum hole centres with hydrogen radicals from g-irradiated quartz of different origins // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences. 2000. V. 1, No 1. P. 47–50.
7. Pan Yu., Nigles M. J., Mashkovtsev R. I. Radiation-induced defects in quartz: a multifrequency EPR study and DFT modeling of new peroxy radicals // Mineralogical Magazine. 2009. V. 74(4). P. 519–535.
8. Stenina N. G., Bazarov L. Sh., Shcherbakova M. Ya., Mashkovtsev R. I. Structural state and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis // Phys. Chem. Miner., 1984. V. 10. P. 180–186.
9. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // J. Magn. Reson. 2006. V. 178(1). P. 42–55. <http://www.easyspin.ethz.ch>.

СОСТАВ И РАДИОЧАСТОТНЫЕ СВОЙСТВА ОФИКАЛЬЦИТОВ И ДОЛОМИТОВ ТИМАНО-СЕВЕРОУРАЛЬСКОЙ ВЕРХНЕРИФЕЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Л. Ю. Назарова, Б. А. Голдин, Н. А. Секушин, Ю. И. Рябков

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

nazarova-lu@chemi.komisc.ru

На Приполярном Урале в приосевой зоне и на западном склоне относительно широким развитием пользуются доломиты позднерифейского возраста, содержащие микрофитолиты и строматолиты. В большинстве случаев в результате контактного метаморфизма доломитовых пород произошло формирование офикальцита, который рассматривается как контакто-метаморфизованный доломитовый известняк с гнездами, пятнами и жилами парасерпентина. Офикальциты являются вмещающими породами, содержащими в основном онколит-строматолитовые доломиты позднерифейского возраста, и состоят из моноклинного антигорита с примесными фазами тригональных кальцита и доломита (табл. 1).

Аналогичные образования распространены на Среднем Тимане, где они входят в состав Вымской серии, Павьюнской свиты и представлены в основном хомогенными, состоящими из пелитовых осадков с величиной частиц менее 1 мкм, и строматолитовыми* доломитами. Протягиваются в виде полосы шириной 1.5–2 км от р. Потью до руч. Из-Эктемшор.

На Южном Тимане доломиты развиты от ручья Димтымель на севере до р. Воль на юге [В. С. Цыганко. Устное сообщение. 2011]. Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ относится к породообразующим минералам, принадлежащим к классу карбонатов, и является термостойким диэлектрическим материалом. Благодаря наличию Fe и Mn, Co, Pb, Zn и других примесей доломиты имеют разнообразную окраску. Существует четыре основных цвета, в которых его можно встретить в природе: белый, желтоватый, коричневый; также изредка можно наблюдать полупрозрачный, прозрачный и розовый доломиты. Доломит рассматривается также как осадочная карбонатная горная порода, со-

стоящая на 95 % и более из минерала доломита. Структура таких доломитов равномерно микрозернистая, залегают они в виде хорошо выдержанных пластов с ясно выраженной слоистостью. Для верхнерифейских доломитов характерен особый тип изоструктурности в отличие от кальцита (CaCO_3). Различие между ними состоит в том, что в структуре кальцита все позиции, отвечающие положению катионов, заняты ионами одного сорта Ca^{2+} . В структуре же доломита в шахматном порядке одна позиция занята ионами Ca^{2+} , другая — ионами Mg^{2+} . Химический состав образцов (табл. 2) контролировался методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Horiba MESA-500W).

Как показали данные рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000), в образце 1 (Приполярный Урал) присутствуют фазы кальцита и антигорита (рис. 1, а).

В исследуемых обр. 2 и 3 (Южный Тиман) в качестве основной фазы присутствует доломит (рис. 1, b, c), который кристаллизуется в тригональной сингонии, решетка ромбоэдрическая R. Полнопрофильный анализ рентгенодифракционных картин проводился с помощью программы POWDER CELL v.2.3 и базы данных ICSD.

Для изучения радиочастотных свойств образцов был использован измеритель коэффициента стоячей волны P2-60 и определены коэффициенты отражения $K_{отр}$ и пропускания $K_{пр}$ в диапазоне частот 8–12 ГГц, которые составили порядка 50 % (рис. 2).

Поскольку толщина образцов соизмерима с длиной волны, то наблюдается интерференция волн, отраженных от противоположных сторон образца. Кроме того, на рис. 2 наблюдается тонкая структура, свя-

Таблица 1

Химический состав офикальцита (Приполярный Урал), масс. %, [1]

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	ппп
Обр. 1	7.0— 13.2	0.00— 0.14	0.10— 0.07	0.03— 0.15	0.044— 0.01	21.98— 21.58	30.58— 29.14	0.07— 0.12	0.01	38.42— 31.58	39.98— 34.78

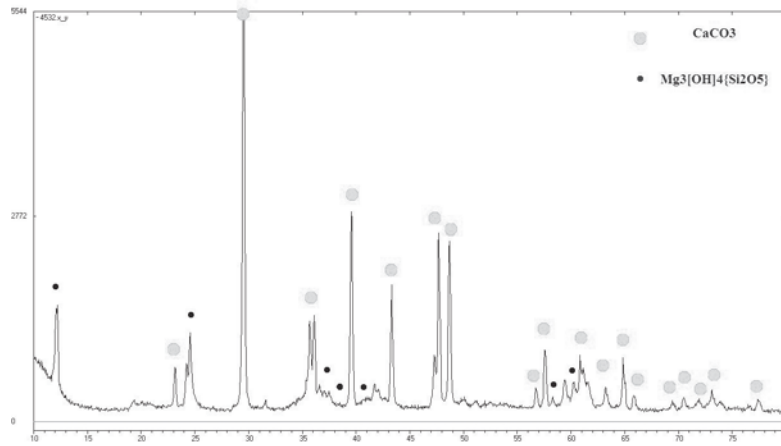
Таблица 2

Химический состав доломита (Южный Тиман)

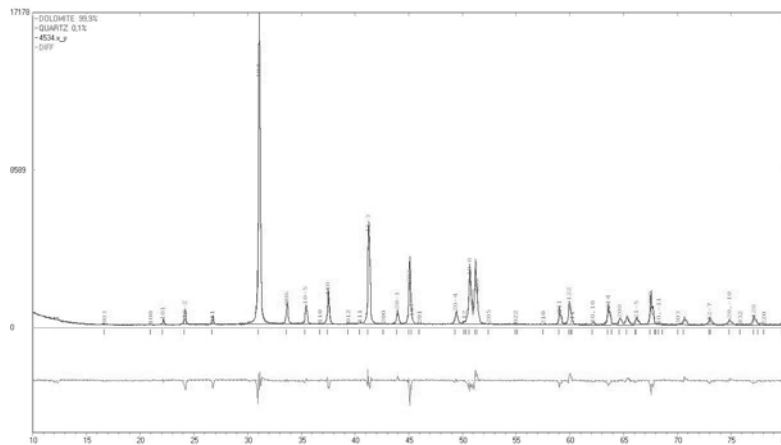
Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	$\sum \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$	MnO	MgO	CaO	K ₂ O
№								
обр. 2**	14.236	0.152	8.436	1.587	0.098	28.637	45.846	1.008
обр. 3	-	-	-	0.17	-	41.11	58.72	-

Примечание. Данные рентгенофлуоресцентного анализа (аналитик С. Т. Неверов, лаборатория химии минерального сырья, ИГ Коми НЦ УрО РАН). **образец предоставлен Д. Б. Соболевым

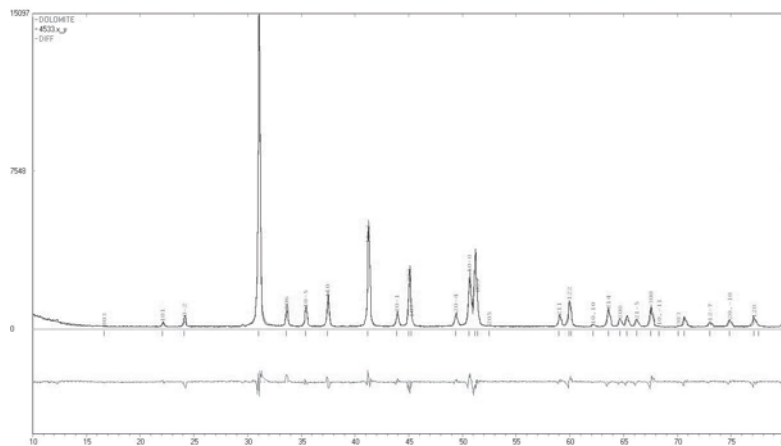
* Осаждаются из придонных морских осадков и формируются на наноуровне.



а) образец 1
- кальцит CaCO_3
- антигорит
 $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$

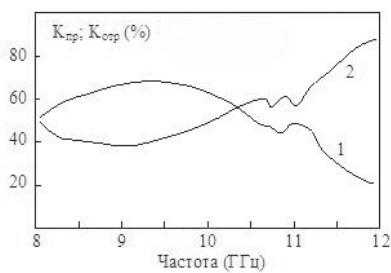


б) образец 2
- доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- кварц SiO_2

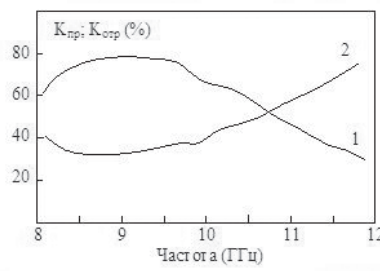


с) образец 3
- доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

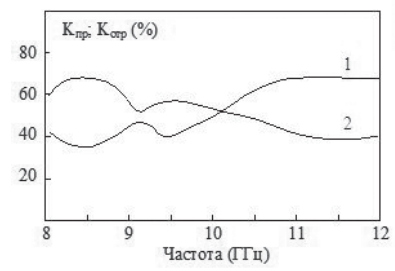
Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов



а) обр. 1 (кальцит+антигорит)



б) обр. 2 (доломит+кварц)



с) обр. 3 (доломит)

Рис. 2. Интенсивность прошедшей (1) и отраженной (2) электромагнитной волны в частотном диапазоне 8 – 12 ГГц для доломитовых образцов

занная, вероятно, с расщеплением энергетических уровней ядер в локальном магнитном поле. Таким образом, поглощение ЭМИ не обнаружено. Следовательно, офикальциты и доломиты могут быть использованы в качестве радиопрозрачного материала.

На рис. 3 представлены результаты исследований диэлектрической проницаемости в низкочастотном диапазоне (1—100 кГц) для обр. 1—3. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты указывает на присутствие протонной проводимости, связанной с кристаллизационной и капиллярной водой, присутствующей в порах исследуемых образцов доломита (обр. 2 и 3). Офикальцит (обр. 1) по совокупности электрических свойств является перспективным диэлектрическим материалом в широком частотном диапазоне, по крайней мере от 1 до 200 кГц.

Доломиты традиционно применяют в металлургии (для получения магнезии и магниевых сплавов); в строительстве (сырьё для производства вяжущих материалов, совелита, минеральной ваты). В металлургии предъявляются требования в основном к химическому составу доломитов. В сыром металлургическом доломите содержание MgO должно быть не менее 12—19 %, во флюсовом доломите — не менее 17 %. Качественные (чистые) доломиты используют также для производства стекольного волокна оптического качества (см. хим. состав обр. 3, табл. 2). Та-

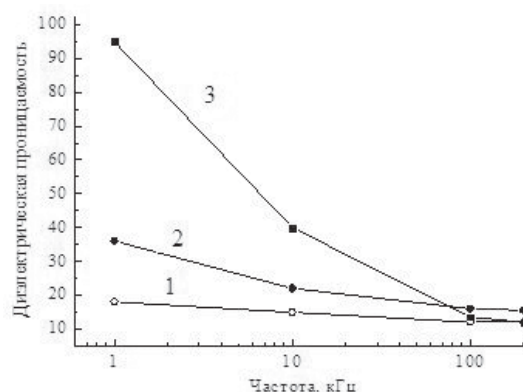


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для офикальцита (обр. 1) и доломитов (обр. 2 и 3)

ким образом, проведенное нами исследование электрофизических свойств офикальцитов и доломитов — природного минерального сырья Республики Коми с уникальным составом — открывает большие перспективы его использования в передовых и стратегических отраслях техники.

Литература

1. Голдин Б. А., Дудкин Б. Н., Ключкова И. В. Керамика на основе природных алюмо- и кальциймагний-ных силикатов. Екатеринбург—Сыктывкар, 2003. 152 с.

ИЛЬМЕНИТСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ ДЛЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Л. Ю. Назарова¹, Ю. И. Рябков¹, Н. А. Секушин¹, Б. А. Голдин¹,
И. Н. Бурцев², М. Г. Осмоловский³

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

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Известно, что для производства керамических композиционных материалов с различными физическими свойствами, а именно электро- и радиофизическими, широко используется природное минеральное сырьё, а также продукты его переработки. В Институте химии в рамках исследования процессов синтеза и свойств железотитаноксидных соединений изучены продукты переработки ильменита двух месторождений: Ильменского заповедника и Кусинского месторождения.

Исследуемые образцы ильменита FeTiO₃ Ильменского заповедника (представительный обр. 851,

табл. 1) представлены зернистыми или лейстовидно-удлиненными выделениями, которые обычно имеют неправильную форму и слоистую текстуру размером до 2 см. Образцы магнетит-ильменитовой руды Кусинского месторождения (представительный обр. 858, табл. 1) взяты из северо-восточной части Кусинского месторождения из серии сближенных пластообразных залежей. Их вмещают гранат-амфиболовые околорудные породы, мощностью 1—2 м, которые затем сменяются габброидами. Большинство минералов имеет определенный химический состав. Ранее исследователями установлена связь между ма-

Таблица 1

Химический состав ильменитсодержащих образцов

№ образца	∑FeO/Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
851	47.16	44.62	4.60	1.75	0.99	-
858	70.02	14.89	0.27	3.17	7.5	2.40

Примечание. Данные рентгенофлуоресцентного анализа (аналитик С. Т. Неверов, лаборатория химии минерального сырья, ИГ Коми НЦ УрО РАН).

теринской породой и химическим составом ильменита. Т. к. в нашем случае ильменит (обр. 851) обогащен марганцем и кремнеземом, то материнской породой могут рассматриваться метаморфические сланцы и пегматиты, причем повышенное содержание марганца, как правило, обнаруживается в тонкооблапчатых кристаллах [1].

По данным рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000), в обр. 851 (рис. 1, а) наблюдается только ильменит, в обр. 858 (рис. 1, б) основным компонентом является ильменит FeTiO_3 (~ 71 %), присутствуют также магнетит Fe_3O_4 (~ 7.6 %) и в достаточном количестве каолинит $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ (~ 21.4 %).

Основная особенность ильменитовых руд — высокое содержание титана — определяет традиционное использование этого сырья для получения пигментов и наполнителей на основе диоксида титана, титановой лигатуры, электротехнических материалов. Ильменит кристаллизуется в тригональной сингонии (ромбоэдрический вид симметрии), пространственная группа $R\bar{3}c$ (ICSD № 161) (рис. 2) [2].

Кристаллическая структура аналогична корундовой с той лишь разницей, что позиции алюминия через слой поочередно (упорядоченно) занимают двухвалентное железо и четырехвалентный титан [3]. Для ильменита и соединений с подобной структурой характерно распределение катионов обоих типов в октаэдрических пустотах кислородной подрешетки (рис. 3). Толерантность данной структуры к замещению атомов железа (II) и титана (IV) на атомы с близкими радиусами (Mg^{2+} , 3d-элементы в различных степенях окисления) создает широкие возможности для

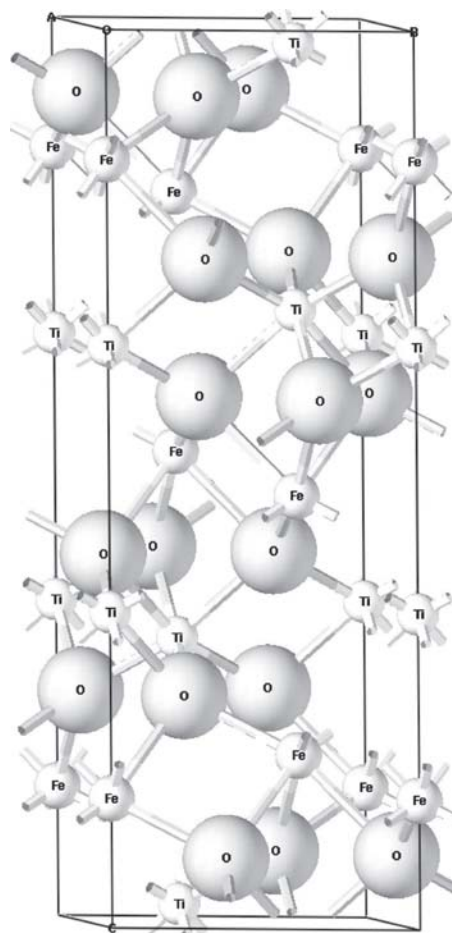
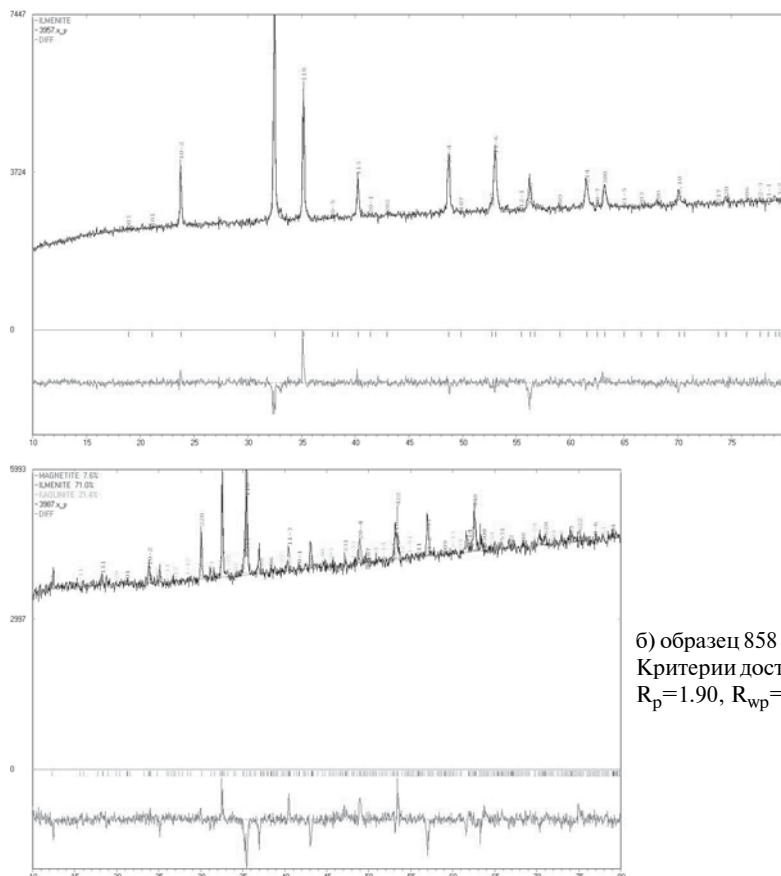


Рис. 2. Структура ильменита FeTiO_3



а) образец 851
Критерии достоверности модели:
 $R_p=1.96$, $R_{wp}=2.88$,
 $R_{exp}=1.89$.

б) образец 858
Критерии достоверности модели:
 $R_p=1.90$, $R_{wp}=2.95$, $R_{exp}=1.55$.

Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы исследуемых образцов

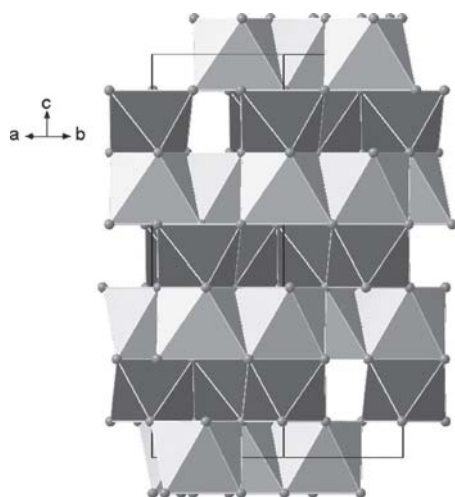


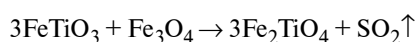
Рис. 3. Октаэдры в структуре ильменита: FeO₆ (светлые), TiO₆ (темные)

формирования магнитных решеток, которые, в свою очередь, определяют взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Энергия излучения со сверхвысокими частотами (0.1—100 ГГц) оказывается сопоставимой с энергией, затрачиваемой на изменение магнитного порядка в подрешетках структуры типа ильменита. Особую роль при этом играет элементный состав подрешеток. Варьирование размеров атомов за счет возможности изменения их валентного и спинового состояний определяет направление

экспериментальных исследований по синтезу ильменитоподобных фаз, в том числе, с использованием минерального сырья.

В работе исследованы факторы, влияющие на электрические свойства и поглощение СВЧ электромагнитного излучения материалами на основе сложных и смешанных оксидов титана и железа. Синтез керамических материалов из шихты на основе железо-титановых концентратов Кусинского и Ильменского месторождений осуществлен при температуре 1450 °С в условиях вакуума. При термообработке ильменит-магнетитовой композиции (обр. 858) в условиях вакуума образуется одна только кристаллическая фаза ульвошпинели Fe₂TiO₄ (обр. 860, табл. 2) в количестве 100 % (рис. 4).

Поскольку в природном ильмените присутствует магнетит, то при вакуумном обжиге возможна следующая реакция с образованием ульвошпинели:



По результатам количественного химического анализа определено соотношение между атомами железа различной валентности ($Z = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) и рассчитаны кристаллохимические формулы исследуемых оксидных фаз. Изменение параметра Z свидетельствует о перераспределении атомов железа по позициям с окта- и тетраэдрическим кислородным окружением и, следовательно, об изменении магнитной структуры фаз. Для исследованных образцов по-

Таблица 2

Фазовый состав и данные СВЧ измерений исследуемых Fe-Ti-оксидных композиций

№ обр.	Фазовый состав	Кристаллохимическая формула	K _{полг} ±5
851	Ильменит ~100%	(Fe ²⁺ _{0.88} Mn _{0.12})(Fe ³⁺ _{0.14} Ti _{0.79} Si _{0.05} Al _{0.02})O ₃	50
858	Ильменит~71% магнетит~7.6% каолинит~21.4%	(Fe ²⁺ _{0.83} Mg _{0.16} Mn _{0.008})(Fe ³⁺ _{0.48} Al _{0.15} Ti _{0.29} Si _{0.08})O ₃	40
860	Ульвошпинель~100%	(Fe ²⁺ _{0.85} Mg _{0.14} Mn _{0.01}) ₂ (Fe ³⁺ _{0.57} Al _{0.06} Ti _{0.33} Si _{0.04})O ₄	25

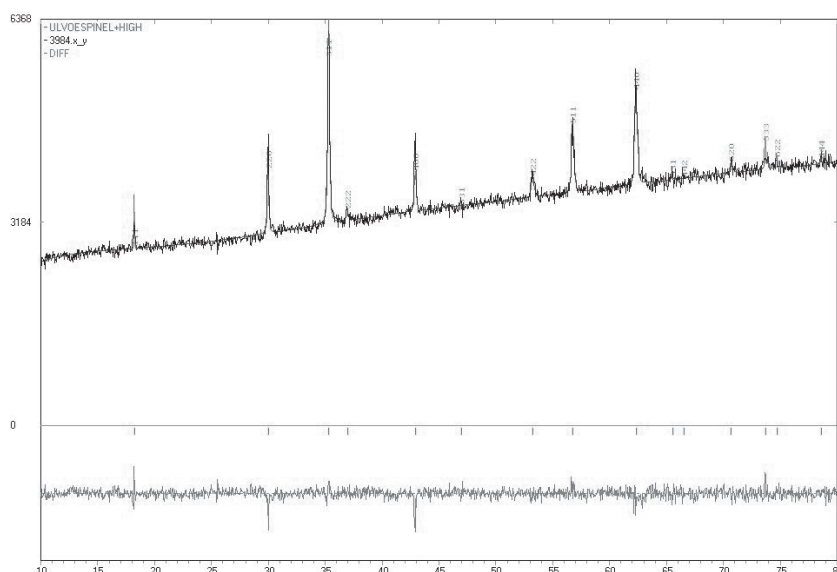


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы обр. 860. Критерии достоверности модели: R_p=1.54, R_{wp}=2.04, R_{exp}=1.70

казано, что с уменьшением параметра Z намагниченность увеличивается с $1 \text{ Ам}^2/\text{г}$ (для чистого ильменита) до $48 \text{ Ам}^2/\text{г}$ (для ильменит-магнетитовой композиции). При этом наблюдается уменьшение коэффициента поглощения ($K_{\text{полг}}$) ЭМИ СВЧ-диапазона (8–17 ГГц) (табл. 2).

Проведено измерение температурных (300 ÷ 600 К) (рис. 5) и частотных (0.1 ÷ 100 кГц) зависимостей диэлектрической проницаемости (ДП) и электрической проводимости (ЭП) керамики. Обнаружена сильная дисперсия ДП, что было объяснено ионной проводимостью по кислороду. После длительного хранения керамических образцов на воздухе ионная проводимость уменьшается в десятки раз, что связано с исчезновением кислородных вакансий. При этом также наблюдается уменьшение $K_{\text{полг}}$ в СВЧ-диапазоне 8–17 ГГц.

Колоколообразная зависимость емкости от температуры характерна для материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью. Значение емкости составляет до 3 мкФ при низких частотах и температуре 560 °С. Это характерно для «ионисторного» эффекта и говорит о том, что образец является крайне неоднородным, т. е. имеется большая по площади межфазная граница.

Различная степень поглощения ЭМИ керамическими образцами, содержащими фазы ильменита и ульвошпинели, установленная взаимосвязь электрических свойств и радиопоглощающей способности образцов железо-титаноксидных материалов могут быть использованы для проектирования магнитных и электротехнических материалов с заданными свойствами.

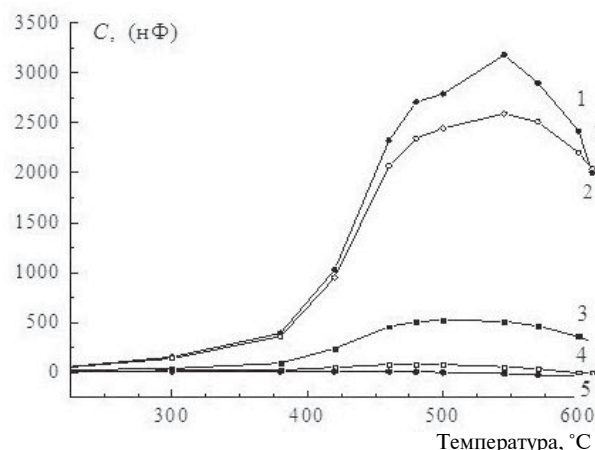


Рис. 5. Зависимости емкости C ульвошпинели сразу после приготовления от температуры, измеренные на частотах: 1 – 0.1, 2 – 0.12, 3 – 1 кГц, 4 – 10 кГц, 5 – 100 кГц

Литература

1. Полканов Ю. А., Абулевич В. К. Ильменит / Под ред. Л. В. Чернышевой // Типоморфизм минералов: Справочник. М.: Недра, 1989. С. 169–182.
2. Wilson N. C., Muscat J., Mkhonto D., Ngoepe P. E. and Harrison N. M. Structure and properties of ilmenite from first principles // PHYSICAL REVIEW B 71, 075202 (2005).
3. Игнатьев В. Д., Бурцев И. Н. Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 215с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОТХОДОВ СЖИГАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ КАНСКО-АЧИНСКОГО И МИНУСИНСКОГО БАССЕЙНОВ

А. Ю. Озерский

ОАО «Красноярскгеология», Красноярск
ozerski@krasgeo.ru

За последние четверть века мировая добыча угля возросла почти в два раза и превысила 6 млрд. т в год. В наши дни 40 % электричества и 25 % тепловой энергии в мире вырабатывается за счет сжигания угля, при этом в окружающую среду поступает свыше 600 млн т в год золошлаковых отходов, с которыми связано множество острых экологических проблем. Несмотря на то, что утилизация золошлаковых отходов технологически и экономически возможна, эта проблема не решается, поэтому в большинстве случаев золошлаковые отходы сбрасываются в золоотвалы. Золоотвалы характеризуются многофакторным воздействием на окружающую среду, в котором преобладающая роль принадлежит загрязнению различных компонентов окружающей среды, что обусловлено реакционной способностью золошлаков и высокими концентрациями в них

многих химических элементов [6]. Таким образом, минералогические и геохимические особенности золошлаков имеют определяющий характер для их экологической оценки, а изучение этих особенностей должно обеспечивать научно обоснованный подход к выбору технологии размещения отходов в окружающей среде, а также к их утилизации или рекультивации.

Минералогические и геохимические особенности золошлаковых отходов нельзя считать хорошо изученными. Обычно эти особенности глубоко исследуются на стадии геологического изучения угольных месторождений, однако сопоставление данных, полученных при геологической разведке и при изучении реальных золошлаковых отходов, показывает существенные различия между ними. Это вызвано тем, что минералогический и химический составы золош-

лаков определяются не только составом углей, но также параметрами котлов электрических станций [2, 5]. В мире существует большое количество различных котельных агрегатов, отличающихся технологией сжигания углей, температурным и газовым режимами горения, способами удаления золы и шлака и очистки дымовых газов, что оказывает существенное влияние на минеральный состав отходов.

На юге Средней Сибири расположены два угольных бассейна, обеспечивающие энергетическими углями теплоэлектростанции (ТЭС) и теплоэлект-

роцентрали (ТЭЦ) Сибирского и Дальневосточного регионов. Крупнейший в мире Канско-Ачинский бассейн расположен в центральных районах Красноярского края, протягиваясь широкой полосой на 800 км вдоль Транссибирской магистрали. Общие геологические ресурсы углей превышают 140 млрд. т, балансовые запасы – 70 млрд т, годовой объем добычи в бассейне – около 40 млн т. Угли бурые, малозольные, марок 2Б и 3Б [1]. Отличительной особенностью канско-ачинских углей является большое содержание в золе оксида кальция

Таблица 1

Средний химический состав теплоэнергетических зол, масс. %

ТЭС (ТЭЦ и ГРЭС)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Ппп*
<i>Зола из углей канско-ачинского бассейна</i>										
Назаровская ГРЭС	29.8	8.0	15.6	–	37.0	3.5	0.6	0.3	2.5	0.7
Березовская ГРЭС	31.4	13.2	7.4	0.9	36.3	6.2	0.7	1.0	2.4	1.4
Красноярская ТЭЦ-1	50.9	6.3	5.9	1.3	17.1	4.4	0.3	0.2	0.9	12.5
<i>Зола из углей минусинского бассейна</i>										
Зола минусинских углей (котельные)	41.4	19.8	8.3	2.9	2.5	1.5	0.8	0.5	0.2	23.4

*Ппп – потери при прокаливании.

Таблица 2

Минералогический состав сухой золы уноса из канско-ачинских углей

Минералы	Назаровская ГРЭС		Березовская ГРЭС-1		Красноярская ТЭЦ-1		Канская ТЭЦ	
	d, Å	I/I _{max}	d, Å	I/I _{max}	d, Å	I/I _{max}	d, Å	I/I _{max}
Портландит Ca(OH) ₂			4.90	11				
Кварц SiO ₂	4.26	20	4.24	20	4.25	29	4.25	20
Ранкинит 3CaO·2SiO ₂			3.76	10				
Ангидрит CaSO ₂			3.47	6				
Кварц SiO ₂	3.34	100	3.34	100	3.34	100	3.34	100
Кальцит CaCO ₃							3.04	16
Ранкинит 3CaO·2SiO ₂			2.96	8				
Оксид кальция CaO	2.77	40	2.77	41	2.75	14		
Белит β-2CaO·SiO ₂	2.69	42	2.69	37	2.67	16	2.67	10
Четырехкальциевый алюмоферрит 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	2.64	8						
Магнетит Fe ₃ O ₄ ; кварц SiO ₂	2.53	32	2.53	15				
Кварц SiO ₂					2.45	20	2.46	18
Оксид кальция CaO	2.40	63	2.640	100	2.40	20		
Кварц SiO ₂	2.28	20	2.28	15	2.28	15	2.28	17
Периклаз MgO, магнетит Fe ₃ O ₄			2.10	20	2.12	12	2.10	6
Белит β-2CaO·SiO ₂ , кварц SiO ₂					1.98	12	1.98	12
Трехкальциевый алюминат 3CaO·Al ₂ O ₃ ; белит β-2CaO·SiO ₂	1.90	25	1.90	15			1.91	8
Кварц SiO ₂	1.81	20			1.82	13	1.82	25
Оксид кальция CaO	1.69	46	1.69	55	1.69	8	1.68	8
Кальциевый алюминат CaO·Al ₂ O ₃	1.53	13	1.54	22	1.54	16	1.54	14

(табл. 1). Используются канско-ачинские угли в основном «большой» теплоэнергетикой с пылевидным сжиганием топлива.

Минусинский каменноугольный бассейн расположен в 300—400 км южнее Канско-Ачинского. Основные его промышленные месторождения находятся в пределах Республики Хакасии. Балансовые запасы углей составляют около 2.7 млрд т, из них освоено не более 2.5 %. В марочном составе преобладают среднезольные каменные угли марки Д [4]. Зола минусинских углей характеризуется преобладанием кремнезема и глинозема (табл. 1), что типично для большинства каменных углей мира. Сжигание минусинских углей производится в основном слоевым способом в небольших котельных.

В связи с дисперсным составом золы изучение ее минерального состава выполнялось рентгеноструктурным анализом (табл. 2, 3). Отбор проб золы производился из электрофильтров ТЭС или из топок котельных.

В минералогическом составе зол канско-ачинских углей преобладают искусственные минералы цементного клинкера: белит, ранкинит, СаО и др. (табл. 2). При сжигании этих углей происходит полное расплавление, испарение и химическое разложение их органического минерального комплекса и образующиеся при этом оксиды, вступая во взаимодействие в топке, образуют новые минералы, не встречающиеся в природе. При этом часть кремнезема сохраняется в виде кварца, не успев прореагировать с оксидом кальция (СаО). Последний также образуется в свободном виде, причем его содержание в золе достигает 10% [3]. СаО играет ведущую эколого-геохимическую роль, обуславливая щелочную реакцию при взаимодействии отходов с водой системы гидрозолаудаления [1].

В отличие от канско-ачинских, все минералы, обнаруженные в золе минусинских углей, встречаются в природе (табл. 3). Основными минералами золы минусинских углей являются кварц, муллит, гематит и полевые шпаты. Часть минералов золы имеет при-

Таблица 3

Минералогический состав золошлаковых отходов из углей Минусинского угольного бассейна

Минералы	Котельная в г. Черногорск, отходы из углей Черногорского м-ния		Котельная в п. Б. Яр, отходы из углей Изыхского м-ния		Котельная в п. Бея, отходы из углей Бейского м-ния	
	d, Å	I/I _{max}	d, Å	I/I _{max}	d, Å	I/I _{max}
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	5.4	20	5.3	33	5.37	38
Кварц SiO ₂	4.26	25	4.25	45	4.25	50
Кристаллит SiO ₂			4.04	45		
Гематит Fe ₂ O ₃	3.63	20			3.65	33
Ангидрит CaSO ₄					3.49	33
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3.39	20	3.39	45	3.39	30
Кварц SiO ₂	3.34	100	3.34	100	3.34	100
Полевые шпаты KAlSi ₃ O ₈ - NaAlSi ₃ O ₈ - CaAl ₂ Si ₃ O ₈	3.23	35				
Полевые шпаты KAlSi ₃ O ₈ - NaAlSi ₃ O ₈ - CaAl ₂ Si ₃ O ₈	3.17	65			3.19	45
Кальцит CaCO ₃	3.03	30				
Кристаллит SiO ₂			2.85	30		
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	2.69	16	2.69	30	2.69	35
Гематит Fe ₂ O ₃						
Магнетит Fe ₃ O ₄ ; кварц SiO ₂	2.53	16	2.53	31	2.54	25
Кристаллит SiO ₂			2.48	28		
Кварц SiO ₂	2.45	19	2.45	27	2.45	25
Кварц SiO ₂	2.27	18	2.28	16	2.28	18
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	2.20	15	2.20	18	2.20	22
Кварц SiO ₂	2.12	15	2.12	15	2.12	18
Кальцит CaCO ₃	2.09	12				
Кварц SiO ₂			1.97	13	1.97	10
Муллит 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂			1.84	10	1.84	15
Кварц SiO ₂	1.81	18	1.81	12	1.81	18

родное происхождение и связана с «внешней» золотой углей (кварц, полевые шпаты). Другие минералы были образованы или преобразованы под влиянием высоких температур и окислительных реакций в топке. Муллит образовался при термическом преобразовании глинистых минералов, гематит — в результате окисления пирита. Появление кристобалита в золе углей Иzychского месторождения объясняется перекристаллизацией кремнезема под высокотемпературным воздействием в интервале температур 1600—1670 °С.

Литература

1. *Гаврилин К. В.* Канско-Ачинский угольный бассейн / К. В. Гаврилин, А. Ю. Озерский. М.: Недра, 1996. 272 с.

2. *Кизильштейн Л. Я.* Экогеохимия элементов-примесей в углях / Л. Я. Кизильштейн. Ростов на Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.

3. *Савинкина М. А.* Золо канско-ачинских бурых углей / М. А. Савинкина, А. Т. Логвиненко. Новосибирск: Наука, 1979. 168 с.

4. Угольная база России. М.: ООО «Геоинформцентр», 2002 Т. 3. С. 173—270.

5. Emissions from power plants fueled by peat, coal natural gas and oil / E. Häsänen, V. Pohjola, M. Hankala, R. Zilliacus, K. Wickström // The Science of the Total Environment. 1986. № 54. P. 29—51

6. *Golden D. M.* Water pollution arising from solid waste (coal, fly ash, slag) disposal, and measures to prevent water pollution // D.M. Golden. Water Sci. & Technol. 1983. V. 15. № 11. P. 1—10.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ КАК ОТРАЖЕНИЕ ИХ ТЕХНОГЕННОЙ ОНТОГЕНИИ В СИСТЕМЕ «МИНЕРАЛ—СРЕДА»

Б. И. Пирогов

ВИМС, Москва

pirogov_boris@inbox.ru

Современный этап в развитии технологической минералогии (ТМ) отличается необходимостью глубокого комплексного минералого-аналитического и технологического исследования труднообогатимых руд, «для которых традиционная технология первичной обработки малоэффективна. Формируется новая технология рудоподготовки, и хотя обогащательные операции остаются основной составной частью, но вводятся новые элементы технологии и процессы разделения не только на уровне минеральных индивидов, но и на других масштабных уровнях» [1]. Технологические свойства минералов (ТСМ) формируются в единой геолого-техногенной системе (ЕГТС). При этом онтогения, опираясь на сравнительно-исторический метод анализа, позволяет проследить их эволюцию, и в том числе изменения: закономерности развития минерального мира во взаимосвязи с живым веществом — минералы и их ассоциации; в целом состав, текстурно-структурные признаки и свойства полезных ископаемых (ПИ). ТСМ формируются в различных энергетических полях ЕГТС (гравитационных, магнитных, электрических и др.) на макро-, микро- и наноуровне. Они определяют основные факторы обогатимости с учетом минералого-геохимической и экологической специализации ПИ, отражая круговорот минерального вещества в Природе и Технологии на различных уровнях его организации: *индивид (кристалл, зерно, частица) → агрегат (агрегат малых частиц) → рудное тело → минералогическая аномалия (отвалы пустых пород и некондиционных ПИ, хвостохранилища — техногенные МПИ) → минералогическое поле.* Развивая в ТМ идеи Н. П. Юшкина (1977) о взаимосвязи между минералом и минералогенетической средой, следует счи-

тать их во многом общими и в технологической системе. Ведь ЕГТС охватывает физическое, вещественное и энергетическое пространство, в котором минерал развивается во взаимосвязи со средой (природной и технологической), эволюционируя под действием внешних и внутренних факторов, распадаясь на системы «минерал», два типа «сред» и взаимосвязи между ними. При этом информационные взаимосвязи обеспечивают передачу особенностей структурной организации вещества и энергии от среды к минералу и обратно. Причем *«технологические свойства, приобретаемые минералами при различных воздействиях, следует рассматривать как динамический процесс суперпозиции конституционных (стандартных) и вторичных (наведенных) свойств, причем первостепенное значение имеет соотношение между поверхностными и объемными дефектами»* [1]. Именно здесь сказывается влияние среды за счет вторичного энергетического воздействия (механического, температурного, радиационного, химического и др.) на конституцию минерала. Внедрение в практику минералого-технологической оценки ПИ учения Д. П. Григорьева об онтогении минералов позволило глубже понять природу становления и изменения ТСМ. Онтогенический подход с учетом данных технологического эксперимента обеспечивает:

- оценку гетерогенности особенностей конституции минералов;

- выбор оптимальных условий раскрытия зерен полезного компонента, что отражает природу сростаний — гранулометрию, форму зерен сроставшихся минералов, особенности их границ и физико-механических свойств. В конечном итоге, особенности раскрытия минералов характеризуют пути повышения

извлечения ценных компонентов руд на основе управления селективностью измельчения с сохранением геометрической целостности раскрываемых минералов и их структурно-химических характеристик;

- оптимизацию технологического процесса с учетом контрастности свойств разделения минералов — особенностей неоднородности состава и свойств мономинеральных зерен (выделяются при комплексном минералогическом анализе анатомии индивидов и измельченных частиц), исследования характера и направленности изменений тех или иных качеств минералов (ПИ в целом);

- определение последовательности технологических операций с целью достижения наиболее эффективных условий различных методов сепарации минералов с учетом размерного фактора и морфолого-структурных характеристик вновь формирующихся ОМЧ;

- выделение при геолого (минералого)-технологическом картировании типов и сортов руд (ПИ), их всестороннюю минералого-технологическую характеристику. Это позволяет определять направленность природных процессов и их роль в формировании основных вещественно-технологических характеристик ПИ различного генезиса.

В исследованиях И. Н. Плаксина, В. А. Глембоцко, Р. Ф. Шафеева и ряда зарубежных технологов показано, что несовершенство кристаллической структуры, особенно с полупроводниковыми свойствами, могут оказывать значительное влияние на ТСМ. Более детально для минералов с совершенной структурой на примере кварца и полевых шпатов этот вопрос был исследован В. И. Ревнивцевым, показавшим, что *ТС являются их суперпозицией*, определяемой конституцией минералов и характерными дефектами кристаллической решетки. Причем для некоторых структурно-чувствительных свойств последние являются решающими, предопределяя их поведение при радиометрическом обогащении, флотации, магнитной и электрической сепарации. Им был сформулирован феноменологический подход к использованию направленной генерации характерных дефектов для избирательного изменения ТС минералов. В наших исследованиях по Fe рудам [2] показано, что при тонком измельчении заметно изменяются физические характеристики существующих минералов: у магнетитов точки Кюри смещаются на 10—20 °С, появляются новые фазы (магнетит и вюстит в индивидах магнетита, искажаются рентгенодифракционные спектры: прослеживается разрушение первичной доменной структуры кристаллов магнетита, обуславливающее возрастание величины коэрцитивной силы (на 3—7 порядков), что приводит к возникновению магнитных флокул и засорению концентратов нерудными минералами. Удельная магнитная восприимчивость ОМЧ индивидов магнетита размером > 20 мкм оказывается резко заниженной, что приводит к потере рудных компонентов при магнитной сепарации. Очень важно подчеркнуть роль пробоподготовки руд для различных видов анализа как разрушающих методов (стирание проб с образованием частиц менее 50 мкм, т. е. до состояния фаз ОМЧ). Поэтому и здесь, несомненно, справедливо замечание исследователей [1] о том, что «отсутствие учета размер-

ных, структурных и временных характеристик минералов в состоянии обломочных частиц в существенной степени снижает результативность применения многих методов».

В. И. Ревнивцевым и др. [3] сформулированы основные идеи стратегического направления развития технологий дробления и измельчения руд — *это переход к технологиям селективной их дезинтеграции*. Необходимые условия разупрочнения по межзерновым границам минералов в большинстве случаев уже созданы природой, как это показывают наши и другие исследования особенностей онтогении различных типов руд на заключительных этапах формирования. Рациональная технология дезинтеграции должна предусматривать оптимальные условия разрушения на всех стадиях процесса с учетом крупности дробления, измельчения и определения путей повышения геометрической селективности дезинтеграции. Важно, чтобы прочностные свойства зерен полезных минеральных компонентов при разрушении руды существенно не снижались, что предотвратит их переизмельчение. Совершенно справедливо подчеркивается, что необходимо процесс разрушения проводить на таком уровне энергетического воздействия, чтобы количество энергии, поглощаемой рудой, было достаточным для разрушения ослабленных межзерновых связей и недостаточным для разрушения зерен. Автоматически в этом случае будет заторможен процесс разрушения зерен из-за наличия энергетического барьера. В работе [3] показано, что способ разрушения и градиент нагружения оказывают решающее влияние на геометрическую селективность разрушения. Решающее влияние на нее обуславливается динамическим и циклическим нагружением. По сравнению с одноосным сжатием изгибающие, сдвиговые и комбинированные нагрузки оказываются более эффективными для раскрытия зерен. При сравнении характера раскрытия магнетита нами это прослежено при измельчении в мельницах различного типа железистых кварцитов Кривбасса (Украина) [2]. Эффективно применение новых методов измельчения: электроимпульсного (с помощью электроимпульсного удара), роторного и методов предварительной обработки руды (термических, акустических, радиационного, электромагнитного разупрочнения и др.), обеспечивающих дробление по границам зерен. В развитии ЕГТС важен учет иерархической систематики дискретного состояния вещества [4-5] в ряду образований: *минерал* → *микроминерал* → *квазикристаллы* → *фуллерены* → *аморфное вещество* → *коллоиды* → *наночастицы* → *кластеры*. Это позволит по-новому подойти к минералого-технологической оценке комплексности, экологичности ПИ и отходов, разработке нестандартных методов их оценки, технологии добычи и обогащения; обеспечить разработку экономо-экологических технологий получения новых нетрадиционных видов сырья (цеолиты, сапонит, полевые шпаты, дистен, гранаты и др.), постоянно расширяя области их применения [5 и др.]. С вовлечением в обогащение тонкодисперсных видов минерального сырья (труднообогащаемые руды, нерудные ПИ, индустриальные минералы, разнообразные отходы) изменя-

ется привычное представление о ПИ. В технологических схемах все большую роль начинает играть размерный фактор сосуществующих минералов. Возрастают при этом, с одной стороны, требования к уровню минералогенетической информации по выявлению минеральных фаз, характера их взаимоотношений с использованием комплекса высокоразрешающих методов, с другой, — к выбору систем рудоподготовки и рациональных способов сепарации тонких (прежде всего наночастиц). Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонент на молекулярном, атомарном, электронном уровнях, когда появляется возможность управлять процессами на уровне формирования ПИ [4–7].

Литература

1. Ревнивец В. И., Доливо-Добровольская Г. И., Владимиров П. С. Технологическая минералогия обломочных малых частиц. СПб.: Наука, 1992. 248 с.

2. Пирогов Б. И., Поротов Г. С., Холошин И. В., Тарасенко В. Н. Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988. 364 с.

3. Ревнивец В. И., Гапонов Г. В., Загоратский Л. П. и др. Селективное разрушение минералов. М.: Недра, 286 с.

4. Конев Р. И. Наноминералогия золота. СПб.: DELTA, 2006. 220 с.

5. Щипцов В. В. Технологическая минералогия промышленных минералов Карелии // Минералогия, петрология и минералогия докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2007. С. 119–123.

6. Котова О. Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 194 с.

7. Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения полезных ископаемых // Плаксинские чтения. М.: Альтекс, 2003. 145 с.

К МИНЕРАЛОГИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ УРАЛЬСКИХ ЗАВОДОВ

Д. С. Потапов, С. С. Потапов

Институт минералогии УрО РАН, Миасс

spot@ilmeny.ac.ru

Перспективы прикладной минералогии связаны с исследованием нетрадиционного, в том числе, и техногенного минерального сырья. В связи с этим актуальным является изучение минералогии металлургических шлаков как вторичного минерального ресурса. В этом аспекте нами выполнено изучение металлургических шлаков двух заводов Южного Урала: 1) Челябинского электрометаллургического (ЧЭМК) и 2) Саткинского чугуноплавильного завода (СЧПЗ), занимающихся производством ферросплавов.

Шлаки Челябинского электрометаллургического комбината по типу производства разделяются на шлаки от выплавки феррохрома и на шлаки от выплавки силикомарганца [2, 3].

Главными оксидами шлаков производства феррохрома являются SiO_2 , MgO , Al_2O_3 (см. таблицу). Макроскопически эти шлаки серого цвета, встречаются также синего и индигово-синего. Обычно на свежих сколах шлаков наблюдаются игольчатые пересекающиеся кристаллы, реже встречаются шлаки с мелкими изометричными зернами. Поверхность их покрыта мелкими остроконечными кристаллами розового и зеленого цветов.

Все изученные шлаки от производства феррохрома характеризуются наличием стекловатой матрицы в среднем составляющей около 40 % и одинаковым минеральным составом с незначительными вариациями процентного содержания основных компонентов (в %): оливина — 30, шпинели — 15, пироксена — 10, монтичеллита — 4, рудного минерала — 1. Преобладающим минералом в этих шлаках является оливин.

В шлифах шлаков наблюдается два типа выделений оливина по форме кристаллов: призматический и игольчатый. Призматические кристаллы оливина встречаются в виде характерных для этого минерала изометричных форм с хорошей огранкой с размерами зерен до 0.2 мм. Игольчатые различия представлены скелетными и дендритными кристаллами. Для них характерны игольчатые, перистые кристаллы длиной от 0.1 до 10–20 мм при ширине 0.001–0.01 мм. Реже встречаются футляровидные кристаллы. Так же типичным минералом для производства феррохрома является шпинель, которая в шлифах окрашена в розовый цвет; встречается в виде скелетных кристаллов, имеет характерные изометричные формы треугольников, прямоугольников, ромбов размерами от 0.1 до 0.2 мм. В скрещенных николях шпинель изотропна. Наряду с главными минералами в шлаках производства феррохрома встречаются незначительные содержания монтичеллита, клиноэнстатита и рудного минерала. Стекло имеет коричневый цвет с различными оттенками и характеризуется кристаллитовой структурой, представленной мегельчатыми, игольчатыми, дендритовыми выделениями.

Главными оксидами шлаков от производства силикомарганца являются SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO (см. таблицу). В зависимости от скорости остывания расплава шлаки от производства силикомарганца различаются на: 1) стекловатые (высокая скорость остывания) и 2) кристаллические (медленная скорость остывания).

1. Стекловатые шлаки макроскопически зеленого цвета, стекло частично раскристаллизовано, в них

Данные силикатного анализа изученных шлаков

Оксиды	ЧЭМК-1 (шлак производства феррохрома)	ЧЭМК-3 (шлак производства силикомарганца)	ЧЭМК-6 (шлак производства феррохрома)	САТ-05-04 (шлак производства ферромарганца)	САТ-19-05 (шлак производства ферромарганца)
SiO ₂	41.44	45.18	41.60	33.74	33.68
TiO ₂	0.20	0.29	0.12	0.24	0.24
Al ₂ O ₃	13.06	14.29	13.21	5.92	7.86
Fe ₂ O ₃	0.15	0.05	<0.05	0.05	0.16
FeO	0.69	0.49	0.37	0.14	<0.10
MnO	0.08	13.51	0.10	7.73	6.17
MgO	29.90	1.44	27.40	9.60	9.65
CaO	2.57	17.44	2.95	41.48	38.78
Na ₂ O	0.15	0.90	0.08	<0.01	<0.01
K ₂ O	0.24	2.89	0.16	0.02	0.01
H ₂ O	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P ₂ O ₅	0.11	0.09	0.14	0.15	0.08
Cr ₂ O ₃	1.93	0.02	2.49	0.02	0.02
SO ₃	<0.10	0.93	0.19	1.10	1.44
H/O	10.90	-	9.84	-	-
ппп	0.26	1.16	0.30	0.92	1.34
сумма	101.42	97.52	98.95	100.19	98.08

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии ИМинУрО РАН. Аналитик Мельнова Ю. Ф. *Дополнительные сведения:* в сумму входят содержание оксида хрома, общая сера, нерастворимый осадок (Н/О). ппп со знаком «+» в сумму не входит.

наблюдаются сферолитовые выделения, которые образуют скоплениями зерен фисташково-зеленого цвета, размерами менее 1 мм. По данным рентгенофазового анализа сферолиты были диагностированы как бустамит. В шлифе в основной массе стекла также наблюдаются многочисленные сферолитовые выделения размерами от 0.01 до 0.05 мм с радиально лучистым строением, которые сложены игольчатыми выделениями бустамита, окрашенного в бурые тона. Также встречаются округлые обособления размером 1—5 мм, которые характеризуются концентрически зональным строением: 1) центральная часть — представлена розетковидными, метельчатыми срастаниями бустамита с размером отдельных зерен от 0.01 до 0.1 мм, расположенных относительно друг друга беспорядочно и образующих своеобразную войлочную структуру. В центральной части зерна бесцветны, иногда бледно окрашены в зеленые тона; 2) краевая часть — сложена волокнистыми срастаниями того же бустамита, окрашенного в бурые тона. Помимо всего, часто наблюдаются зерна рудного минерала.

Для стекловатых шлаков производства силикомарганца Челябинского электрометаллургического завода методом Рамановской спектроскопии установлено наличие полос в области -848 см^{-1} , что можно объяснить анти-Стоксовой люминесценцией Yb^{3+} . Наличие других редкоземельных элементов (РЗЭ) в количествах порядка г/т в образцах, где зафиксированы интенсивные полосы в Стоксовой области спек-

тра порядка $2550\text{—}2900 \text{ см}^{-1}$, характерное для ионов эрбия, не исключается [1].

2. Кристаллические шлаки имеют цвета от фисташково-зеленого до темно-зеленого. Встречаются шлаки, которые сложены неплотным агрегатом крупных кристаллов, а некоторые шлаки сложены зернистой массой и имеет среднезернистую структуру. На просвет кристаллы бесцветные, прозрачные. Под бинокулярным микроскопом четко видно, что эти кристаллы имеют облик дитетрагональных призм. При помощи данных рентгенофазового анализа удалось выяснилось, что этот минерал относится к группе мелилита и является акерманитом. Микроскопически эти шлаки почти полностью раскристаллизованы, содержание стекла в них меньше 5%. Остальные 95% приходятся на мелилит (акерманит) — 70% и монтчеллит — 25%. То, что шлак почти полностью раскристаллизован, говорит о медленном остывании и постепенной кристаллизации из высокотемпературного жидкого расплава. Акерманит в шлифе представлен крупными, размером до 1—1.5 мм идиоморфными полигональными зернами, нередко скелетными, белого цвета. Наряду с кристаллическим образованиями акерманита в шлифе в виде отдельных линзовидных слоев и участков неправильной формы образуются микролиты звездчатой формы и охристые выделения, которые приурочены к акерманиту и представлены монтчеллитом. Он имеет густо синеватый цвет (возможно содержит примесь железа).

Шлаки Саткинского чугуноплавильного завода [2] являются побочными продуктами производства ферромарганца. Главными оксидами этих шлаков являются SiO_2 , CaO , MgO , MnO , Al_2O_3 (см. табл.). Макроскопически почти все шлаки окрашены в различные оттенки зеленовато-серого цвета; встречаются шлаки и черного цвета. Эти шлаки в разной степени пористые. По внешнему виду они делятся на массивные, шлаки сложенные крупными скелетными кристаллами, а также мелкими скелетными срастаниями. Все изученные шлаки производства ферромарганца характеризуются наличием стекловатой матрицы в среднем составляющей около 30 %, остальные 70 % представлены (в %): мелелитом — 35, оливином — 12, ромбическим пироксеном — 10, моноклинным пироксеном — 10, монтichelлитом — 3. Главным минералом этих шлаков является мелелит. По данным микронзондового анализа основная масса шлаков — это твердый раствор, состоящий из молекул геленита и акерманита, реже встречаются зерна чистого акерманита. В шлифах твердый раствор геленита с акерманитом выглядит в форме крупных скелетных кристаллов, а также в форме ксеноморфных сформированных кристаллов с отчетливо проявленной спайностью. Чистый акерманит же представлен игольчатыми выделениями, по толщине достигающими размеров до 0.5 мм, а в длину до 10 мм, для него так же характерна спайность. Оливин в шлифах представлен типичными для металлургических шлаков игольчатости разностями, а также зернами изометричных форм с хорошей огранкой. Наименее часто встречающимися являются пироксены, как ромбические, так и моноклинные, монтichelлит и рудные минералы. Стекло имеет темно-бурый, коричневатый цвет, порой до почти черного. В нем редко наблюдаются кристаллитовые выделения.

На спектрах комбинационного рассеяния для саткинских шлаков производства ферромарганца характерно наличие полос -870 , -837 , -868 см^{-1} это можно объяснить анти-стоксовой люминесценцией Yb^{3+} . Наличие других РЗЭ в количествах порядка г/т в исследуемых образцах, где зафиксированы интенсивные полосы в стоксовой области спектра порядка $2550-2900 \text{ см}^{-1}$, характерное для ионов эрбия, не исключается [1].

Обобщая результаты, отметим, что для шлаков ферросплавных производств характерны следующие минералы: оливин (форстерит, фаялит), моноклинный пироксен, ромбический пироксен, монтichelлит, мелелит, шпинель, рудные минералы. Структуры: стекловатые, шлаковые, шлаковидные со структурой основной массы микролитовой, кристаллитовой, вариолитовой, структуры спинифекс. Для частично раскристаллизованных шлаков характерны структуры, приближенные к полнокристаллическим, средне-крупнозернистые, порфиридные. Текстуры: брекчиевые и

брекчиевидные, пористые, миндалекаменные, флюидальные (следы течения). Проведенные силикатный и микронзондовый анализы металлургических шлаков показали, что наряду с главнейшими оксидами в них содержатся значительные количества (вес %) других оксидов, таких как P_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , BaO , SnO_2 .

Таким образом, полученные результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что по минеральному и химическому составу, структурно-текстурным особенностям металлургические шлаки ферросплавных производств двух заводов Южного Урала сопоставимы с природными вулканическими образованиями, т.е. эти шлаки являются аналогами продуктов вулканической деятельности. Об этом свидетельствуют структуры спинифекс, футляровидные и скелетные кристаллы, которые типичны для вулканических горных пород, в частности, для коматиитов и коматиитовых базальтов, и отражают условия быстрого остывания расплава, в результате которого образуются стекла.

При регистрации КР спектров с использованием ИК излучения 1064 нм в образцах стекол СЧПЗ и ЧЭМК зафиксированы полосы люминесценции в анти-стоксовой области, которые позволяют диагностировать ионы 3-х валентного иттербия в исследуемых образцах [1]. А так как в последние годы люминесценция РЗЭ широко используется при создании лазерных материалов, в частности, ионы иттербия применяются для генерации лазерного излучения в ближнем инфракрасном диапазоне, с длиной волны излучения $1.06-1.07 \text{ мкм}$, то можно задуматься о возможности практического извлечения иттербия из металлургических шлаков.

Работа выполнена при поддержке гранта Уральского отделения РАН для молодых ученых и аспирантов «Минералого-геохимические и спектроскопические особенности металлургических шлаков».

Литература

1. Мороз Т. Н., Потанов Д. С. Анти-стоксовая люминесценция Yb^{3+} в ближней инфракрасной области в шлаковых стеклах Саткинского и Челябинского металлургических заводов // Одиннадцатые всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В. О. Полякова. Миасс: ИМинУрО РАН, 2010. С. 50—57.
2. Потанов Д. С. Состав шлаков металлургического производства // I Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная памяти академика А. П. Карпинского. СПб.: ВСЕГЕИ, 2009. С. 292—295.
3. Потанов Д. С., Потанов С. С. Минералогия шлаков производства феррохрома Челябинского электрометаллургического комбината // Научный журнал «Успехи современного естествознания». М.: Российская академия естествознания, 2010. № 8. С. 23—25.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ

А. Е. Сухарев¹, В. П. Филоненко², В. А. Петровский¹, А. А. Антанович²

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

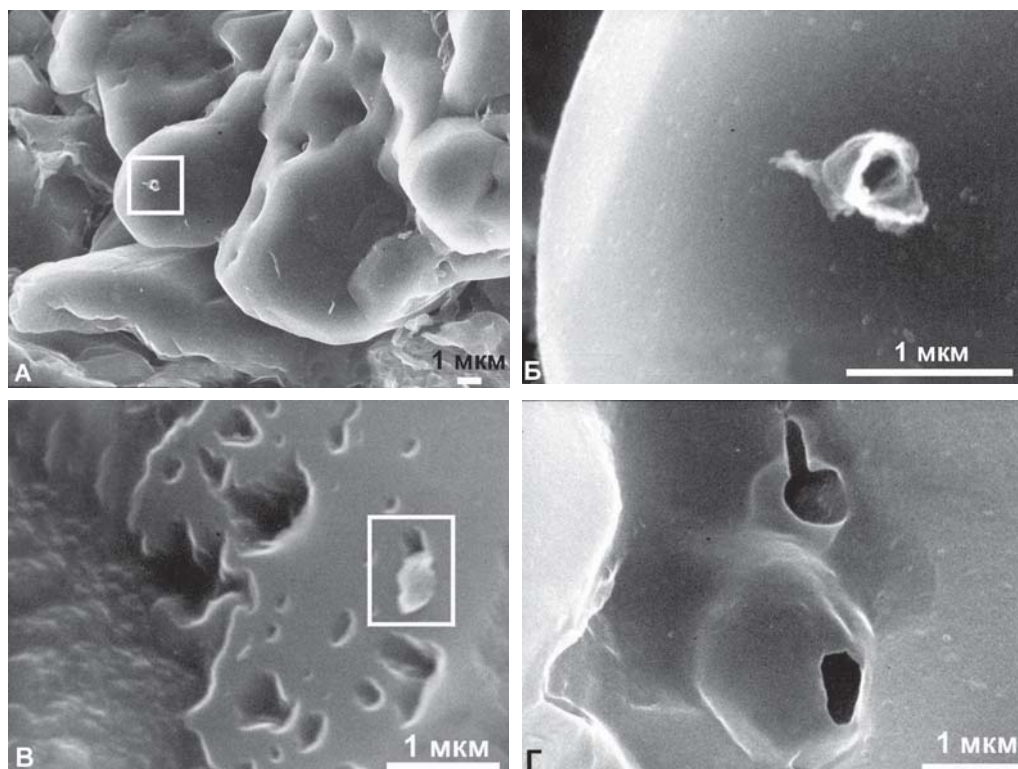
²Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

Природные алмазы встречаются не только в форме отдельных монокристаллов, но и в виде микрочернистых поликристаллических агрегатов, основной разновидностью которых являются борт, баллас, карбонадо [1, 2]. Ввиду своего необычного строения, уникальных механических свойств и загадочной природы эти алмазы привлекают интерес геологов и материаловедов. Так, например, характерной особенностью микроструктуры природных и синтетических микрополикристаллических агрегатов (типа карбонадо) является взаимное прорастание зерен при достаточно малых их размерах и высокой плотности дефектов [3]. Анализ шлифов малопористых природных агрегатов и карбонадоподобных образцов, синтезированных в диапазоне давлений от 6 до 14 ГПа из графита с помощью сплавов-растворителей на основе никеля показал, что по характеру распределения включений и пор природные образцы соответствуют диапазону давлений их формирования не ниже 9 ГПа.

Экспериментальное моделирование процесса синтеза карбонадо было проведено при использовании различных углеродных материалов, схем снаряжения

ячеек высокого давления и активаторов фазового перехода графит-алмаз [4, 5]. Сравнение структурных особенностей синтетических микрополикристаллов проводили с природными образцами из Бразилии. Полученные данные показывают, что по совокупности своих генетических свойств природные карбонадо могут быть определены как мантийные алмазы [2], образовавшиеся из флюидизированных расплавов при значительных, но нестабильных пересыщениях по углероду (рисунок). Обнаруженные в природных кристаллах включения твердых растворов металлов (железо, титан и др.) и их оксидов свидетельствуют о высокой вероятности их участия в процессе образования карбонадо [6, 7]. Возможность синтеза карбонадо в системе графит- Fe_2O_3 была подтверждена нами экспериментально [8].

Для синтетических образцов установлено, что микрополикристаллические карбонадо формируются из объемных блоков графита с совершенной структурой. При наличии активаторов процесса перестройки гексагональной решетки в кубическую (металлы группы железа, водород) реализуется комбинированный механизм превращения, включающий мгновен-



Морфологические особенности синтетических (а, б) и природных (в, г) алмазных кристаллитов, выросших в флюидонасыщенной среде.

А, Б — включения флюидной фазы в индивидах алмаза (А — общий вид, Б — детализировано); В — результат разгерметизации вакуоли с выбросом флюида (состав его реликтов — Si — 2.34, Cl — 3.86, Ca — 26.76, Ti — 0.66, Cr — 13.34, O — 52.93 %); Г — каверны на месте вскрытия вакуолей

ный мартенситный переход с последующим ростом алмазного кристалла через расплав или флюидную фазу [3, 4].

Подбор термобарических условий и минимизация активирующих добавок позволили провести синтез карбонадо заданной формы (цилиндры, кубы, октаэды) из плотного графита МПГ-6 и пирографита. Такие алмазы имеют минимальные размеры зерен и низкое содержание примесей в поверхностном слое, поэтому они успешно могут заменять природные монокристаллы в резцах или инструменте для правки абразивных кругов.

В природных карбонадо, достигающих размеров в несколько сантиметров, как правило, области с плотной и пористой структурой чередуются. Поэтому использовать их на практике в буровом и других видах инструмента можно только после «обогащения», т. е. дробления и разделения на соответствующие фракции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОНЗ РАН (09-С-5-1022) и НШ-7198.2010.5.

Литература

1. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 221 с.

2. Сухарев А. Е., Петровский В. А. Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.

3. Петровский В. А., Филоненко В. П., Сухарев А. Е. Экспериментальное моделирование процесса синтеза алмазных микрополикристаллических агрегатов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. №12. С. 3–8.

4. Петровский В. А., Сухарев А. Е., Филиппов В. Н., Филоненко В. П. Микрополикристаллические алмазы (природные и экспериментальные системы // Известия Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 1. С. 54–59.

5. Сухарев А. Е. Современные представления о номенклатуре, свойствах и генезисе микрополикристаллических алмазов // Вестник Института геологии Коми НЦ УРО РАН, 2006. № 5. С. 12–15.

6. Петровский В. А., Мартинс М., Лютоев В. П. и др. Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас Жерайс (Бразилия) // Сыктывкарский минералогический сборник № 33. (Тр. Института геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 115). Сыктывкар, 2003. № 33. С. 41–69.

7. Горшков А. И., Тутков С. В., Сивцов А. В. и др. Первые находки самородных металлов Cr, Ni и α -Fe в карбонадо из алмазных месторождений Якутии // Геохимия, 1995. № 4. С. 588–591.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ ЮУРГУ – СТАРТОВАЯ ПЛОЩАДКА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЕТЕНЦИЙ У СТУДЕНТОВ, ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ТЕХНИЧЕСКИМ СПЕЦИАЛЬНОСТЯМ

Т. И. Таранина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

taranina-ti@mail.ru

Бурное развитие геологии в XX веке было связано, прежде всего, с ее прикладным характером и становлением таких наук, как «Учение о полезных ископаемых», «Инженерная геология», «Мерзлотоведение». Благодаря им решаются важнейшие практические задачи: добыча, переработка и использование минеральных и энергетических ресурсов, экологически обоснованное и безопасное строительство зданий и сооружений, обеспечение населенных пунктов и мегаполисов водой и многие другие. Поэтому в учебных планах для студентов, обучающихся по различным специальностям и направлениям, имеются отдельные дисциплины геологического цикла: по направлению «Строительство» — «Инженерная геология»; по направлению «Металлургия» — «Кристаллография и минералогия»; по направлению «Экология-природопользование» — «Геология». Кроме того, как было доказано на шести международных конференциях «Геология в школе и вузе» (Санкт-Петербург, 1999–2009), фундаментальные геологические знания повышают общенаучную и профессиональную компетентность специалистов и других, в том числе экономических и юридических, специальностей. Одна-

ко согласно современным учебным планам предусматривается, в основном, самостоятельное освоение дисциплин при минимальном количестве часов, выделенных на аудиторские занятия с преподавателем. Например, будущие строители осваивают азы «Инженерная геология», которая базируется на всех геологических науках, за 26 часов лекций и 8 часов лабораторных работ. Поэтому от преподавателя и студентов требуется очень четкая и продуманная организация и интенсификация учебного процесса с применением различных современных педагогических технологий, принципов и подходов.

Геологический музей благодаря наглядным экспонатам имеет большое значение в организации самостоятельной работы студентов. Во время экскурсий, проводимых помимо аудиторных занятий для небольших групп, появляется возможность в концентрированном и систематизированном виде донести до студентов значение профессионально профилированных знаний в области фундаментальных разделов геологии: минералогии, петрографии, палеонтологии и других, для той специальности, по которой они обучаются. Знакомство с экспозициями музея формиру-

Характеристика экспозиций по первому разделу

№ витрины	Название экспозиции	Содержание экспозиции – название выставленных образцов и другие характеристики
1	Кварц и его разновидности	Кристаллы, друзы и шетки горного хрусталя, мориона, аметиста, диаманта; жильный кварц различной окраски и структуры; разновидности скрытокристаллического кварца: халцедона, сердолика, хризопраза, кахолонга, агата, а также аморфного опала и кремня. Для пояснения широкого распространения кварца в земной коре имеется диаграмма «Химический состав земной коры (кларки)»
2	Кварцсодержащие горные породы	Широко распространенные на Урале горные породы магматического генезиса: граниты, кислые пегматиты, риолиты, вулканические стекла; метаморфического генезиса: кварциты разной окраски и структур, в т.ч. таганайт, и гнейсы; осадочного генезиса: песчаники, конгломерат с гальками кварца, опоки, трепел и диатомит
3	Яшмовый пояс Южного Урала	Яшмы разной окраски и текстурно-структурных особенностей, которые слагают вулканогенный Тагило-Магнитогорский синклиниорий; имеют окраску, зависящую от присутствия метаморфических минералов – примесей: гранатов, гематита, актинолита, хлорита и других; а также сложный вулканогенно-осадочный метаморфизованный генезис [1]
4	Обломочные и биогенные горные породы	Преобладают образцы МЗ-их горных пород Челябинского буроугольного бассейна и перекрывающего его КЗ-го чехла: песчаники, алевролиты, аргиллиты, с отпечатками папоротников и прослоями угля, окаменелые стволы деревьев, торф, бурый и каменный уголь, антрацит, гальки, пески и глины различной структуры и окраски
5	Растворимые минералы и горные породы	Галит, сильвинит, различные по морфологии, структуре и текстуре образцы гипса, ангидрита, кальцита и арагонита, доломита, мела, мергеля, известняков, выщелоченные гипсо-ангидриты и натечные пещерные агрегаты
6	Минералы магматического генезиса	На нижних полках находятся железомagneзиальные силикаты: оливин, авгит, диопсид, эгирин, роговая обманка, биотит, мусковит, на верхних – лейкократовые силикаты: полевые шпаты, нефелин, а также аксессуарные – эвдиалит, циркон, апатит, рутил, сфен, ильменит и др.
7	Магматические горные породы	На нижних полках преобладают образцы основных и ультраосновных пород, на средних – кислых, средних и щелочных интрузивных пород, а на самой верхней – эффузивные породы различного состава
8	Метаморфические минералы	Минералы чешуйчатой морфологии – слюды, тальк, графит, хлорит, игольчатой и столбчатой – актинолит, тремолит, пиррофиллит, геденбергит, кианит, эпидот, изометричные ограненные гранаты различной окраски, в т.ч. деминтоид
9	Метаморфические горные породы	Массивных и полосчатых текстур: мрамор, кварцит, гнейсы, скарны, амфиболиты, офикальцит, листовенит; сланцеватых текстур: серпентиниты с зеркалами скольжения и сланцы различных фаций и минерального состава

ет у студентов как общенаучные компетенции и понимание принципов самоорганизации в живой и неживой природе, их эволюции и развития; так и профильно-специализированные компетенции и способность использования имеющихся у них знаний по химии, физике и другим наукам в геологии.

Геологический музей ЮУрГУ был организован по инициативе ректората на основе тех коллекций минералов, горных пород, полезных ископаемых и руд, которые были собраны в геологическом кабинете при кафедре «Строительные материалы» за всю ее 60-летнюю историю преподавателями и студентами: С. А. Костылевым, В. А. Зориной, А. В. Речкаловой и др. В настоящее время в музее выставлено около 700 образ-

цов. Кроме данного музея, в ЮУрГУ на архитектурно-строительном факультете в кабинете геологии имеются витрины с образцами, иллюстрирующими физико-диагностические свойства минералов и наиболее распространенные горные породы; а также на геологическом факультете (филиал в г. Миассе) — витрины с яркими и уникальными образцами, которые помогают обучению и формированию будущих геологов. Поэтому в геологическом музее ЮУрГУ разработаны экспозиции, которые не повторяют тематику вышеперечисленных выставок и позволяют студентам на сравнительно небольшом количестве выставленных образцов обобщить и закрепить необходимые по их специальности сведения и знания из

мира геологии. На основе принципов синергетики и интегративности в музее представлены три основных раздела.

Первый раздел «Породообразующие минералы и генетические типы горных пород» разрабатывался, прежде всего, для студентов строительных специальностей, которые в отличии даже от минералогов, петрографов и литологов должны иметь более глубокие представления о свойствах наиболее широко распространенных горных пород как грунтов. Знать и предвидеть, как минеральный состав, текстурно-структурные особенности, степень выветрелости горных пород, внешние факторы окружающей среды влияют на свойства грунтов и их изменчивость, на возможность проявления новых инженерно-геологических процессов. Поэтому образцы горных пород и соответствующие им породообразующие минералы находятся в витринах, расположенных рядом, чтобы студенты могли увидеть и запомнить минералы как в виде отдельных кристаллов или мономинеральных агрегатов, так и в горных породах, для которых они являются породообразующими минералами. По первому разделу имеются тематические витрины, охарактеризованные в таблице.

Во втором разделе «Полезные ископаемые» выставлены образцы металлических руд, которые представляют интерес, прежде всего, для студентов — будущих металлургов. В витрине «Хромитоносность массивов Южного Урала» имеется наиболее полная коллекция образцов хромитовых руд различного строения и вмещающих их ультраосновных и основных пород [2]. В витрине «Железные руды Южного Урала» показаны типичные руды разного генезиса и минерального состава: магматические титаномагнетитовые и ильменитовые; скарновые магнетитовые; метаморфические гематит-магнетитовые (железистые кварциты) и сидеритовые; осадочные (кор выветривания) бурые железняки. Достаточно эффектные образцы полиметаллических (Дальнегорск), медно-колчеданных, медно-цинковых и кобальт-никелевых (Южный Урал) и других руд находятся в витрине «Минералы и руды цветных металлов». Для формирования представлений о месторождениях полезных ископаемых, в витринах размещаются, во-первых, таблица, поясняющая требования промышленности к месторождениям рудных полезных ископаемых

(кондиции), и, во-вторых, схема, изображающая геологическое строение Талнахского медно-никелевого месторождения. В нескольких витринах второго раздела выставлены неметаллические полезные ископаемые, используемые, прежде всего, как строительные материалы или для их изготовления. Данные экспозиции представляют наибольший интерес для будущих специалистов по строительным материалам и сопровождаются таблицей, раскрывающей возможности использования различных горных пород в строительной индустрии.

В третьем разделе «Краеведческие коллекции» содержатся образцы минералов и горных пород, которые получили свое название в честь географических объектов Южного Урала: ильменит, вишневит, израндит, миаскит, лемезит, таганаит, листовенит (названия сохранились до настоящего времени), а также булдымит, ахматит, уралит, ишкильдит и другие (излишние названия, утратившие свое значение). Большой интерес у посетителей вызывают экспонаты образцов Ильменогорского антиклинория (Ильменские и Вишневые горы); окаменелостей (фоссилий) палеозоя, а также фрагменты костей шерстистого носорога и мамонта, зуба мамонта плейстоцена. Последние были найдены в долинах рек Урал, Гумбейка, Увелька и Уфа (с юга на север Челябинской области) и подарены музеем спелеоархеологом В. И. Юриным.

Опыт работы показывает, что именно музейные экскурсии, когда студенты видят яркие и запоминающиеся экспонаты, слышат содержательные и обобщающие беседы, дают положительный эффект, который закрепляет и углубляет общенаучные компетенции у студентов — широкомасштабное мышление, понимание места геологических наук в выработке научного мировоззрения и решении практических задач по специальности.

Литература

1. Дружинина Н. М. Генезис южноуральских яшм. Екатеринбург, 2000. 142 с.
2. Савельев Д. Е. Геология, петрогеохимия и хромитоносность габбро-гипербазитовых массивов Южного Урала / Д. Е. Савельев, В. И. Сначев, Е. Н. Савельева, Е. А. Бажин. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. 320 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

Т. И. Тетерина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

Керамика — первый искусственный материал, созданный человеком.

Керамический сосуд имел ряд преимуществ перед емкостями из органических материалов — прочность, герметичность и термостойкость, что определило универсальность его функций. Эти качества керамики в сочетании с почти повсеместным наличием глины обусловили ее широчайшее распространение во времени и пространстве. Как один из основных видов древней и традиционной производственной деятельности гончарство обладает всеми важнейшими чертами архаического производства и вместе с тем имеет специфику, обусловленную особенностями сырья и требованиями к готовому продукту [1]. Керамика нередко является, наиболее, представительной частью археологического комплекса и несет в себе значительный объем информации о том социально-экономическом и культурном контексте, в котором она была произведена и функционировала. Как правило, этот объект оторван от места формирования и изменен под воздействием окружающей среды.

Объектами нашего исследования служили фрагменты керамических изделий неолитических памятников Европейского Северо-Востока (см. рисунок). Хронологические рамки неолитической эпохи определяются началом пятого — серединой третьего тысячелетия до н. э.

В настоящее время при изучении археологических объектов, в том числе и керамики широкое распространение находит комплексный подход с использованием как археологических, так и физико-химических методов. Исследуя минеральные и органические наполнители, элементный и фазовый составы керамических образцов особую роль находят в использовании физико-химических методов изучения материала, которые позволяют осуществить диагностику выделенных признаков [1].

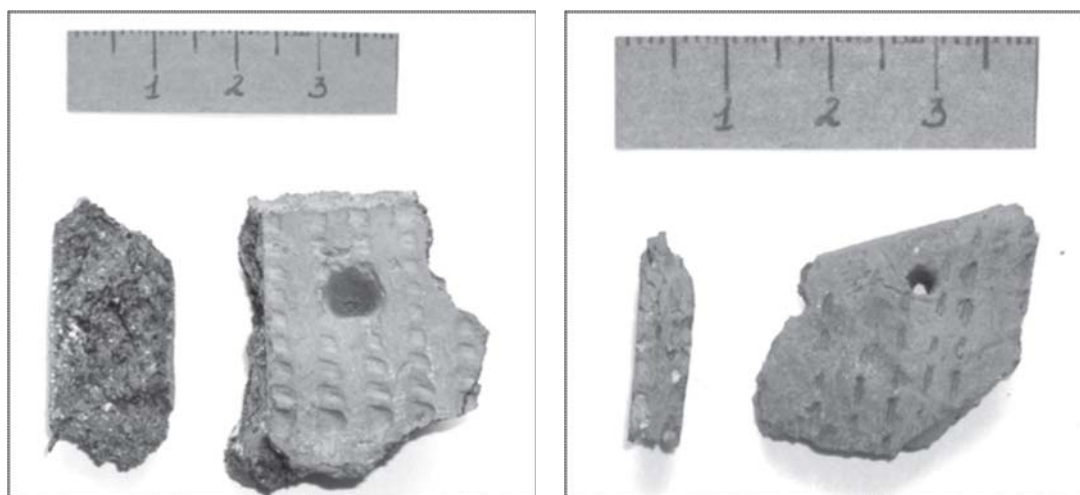
Для анализа физико-химическими методами было отобрано 62 образца фрагментов керамических сосу-

дов, археологических памятников бассейна р. Вычегды. Образцы были предоставлены сотрудниками Института языка и литературы Коми НЦ УрО РАН: Г. М. Буровым, И. А. Васкул и В. Н. Кармановым.

Вещественно-минеральный состав керамики определялся методом рентгендифрактометрического анализа. Образцы для рентгеновских исследований готовились путем отмучивания перетертой массы теста. Снималась непосредственно вся перетертая керамическая масса, не очищенная от наполнителя, поэтому рефлексы других минералов, помимо кварца и полевых шпатов были столь слабы и немногочисленны, что их однозначная диагностика оказалась затруднительна. Очевидно, что с помощью общего рентгендифрактометрического анализа удалось выполнить лишь диагностику основных минеральных фаз, слагающих керамическое тело [4].

Особое место при исследовании керамики занимает полуколичественный спектральный анализ. Он применяется для изучения элементов, которые характеризуются наименьшим количеством диагностических свойств, определяемых рентгеновским методом. Кроме того, это относительно дешевый и массовый анализ, требующий чрезвычайно малую навеску пробы [2].

По результатам наших исследований особых различий в содержании элементов в образцах обнаружено не было. Однако для некоторых элементов выделяется ряд существенных отклонений. Так, для образцов Печоро-Двинской археологической культуры (АК) характерно пониженное содержание фосфора. Для керамических изделий Черноборской АК — пониженное содержание галлия и молибдена. Для образцов ананьской эпохи повышенное содержание титана. Также для образцов гляденовской эпохи характерно повышенное содержание магния. Такие концентрации элементов примесей могут служить хорошим поисковым признаком для определения источника сырья (см. таблицу).



Образцы фрагментов керамики неолитических памятников бассейна р. Вычегды

Результаты полуколичественного спектрального анализа образцов керамики

Номер образца	Петоро-Двинская АК			Черноборская АК			Ананьская АК			Гляденовская АК			
	2	7	20	9	10	18	1366/116	1386/4	1386/188	1356/116	1344/29	1386/308	
Be	0.0001	-	-	0.0002	0.0002	0.0001	0.00075	0.0007	0.0002	0.0025	0.00075	0.0002	
Sc	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.025	-	-	
P	0.25	-	0.15	1	1	0.8	0.5	0.5	4	0.5	4	0.5	
Mn	0.15	0.15	0.075	0.045	0.055	0.3	0.2	0.2	0.25	1	1	3	
Pb	-	-	0.0018	-	-	-	0.002	-	0.009	-	0.0002	0.009	
Ga	0.0025	0.0025	0.003	0.0015	0.0015	0.0008	0.002	0.002	0.01	0.002	0.008	0.08	
Mo	0.0006	0.0002	0.0006	-	0.0002	-	0.0025	0.003	0.0025	0.008	0.006	0.04	
V	0.014	0.014	0.01	0.006	0.006	0.0008	0.06	0.08	0.04	0.08	0.08	0.02	
Cu	0.0045	0.003	0.003	0.0025	0.0018	0.003	0.043	0.06	0.043	0.043	0.06	0.043	
Zn	0.045	-	0.025	0.0045	0.055	0.0045	0.09	0.7	0.09	0.7	0.6	0.7	
Ti	0.3	0.45	0.45	0.25	0.45	0.09	3	3	4	0.7	0.5	0.5	
Co	0.003	0.001	0.001	-	-	0.008	-	0.025	0.025	0.03	0.03	0.02	
Ni	0.006	0.006	0.003	0.006	0.008	0.008	0.03	0.6	0.06	0.06	0.06	0.03	
Zr	0.025	0.018	0.018	0.014	0.018	0.008	0.4	0.3	0.03	0.09	0.3	0.09	
Cr	0.015	0.01	0.006	0.01	0.01	0.01	0.06	0.08	0.06	0.09	0.01	0.08	
Sr	0.015	0.015	0.03	0.025	0.014	0.014	0.3	0.3	0.3	0.4	0.09	-	
Bd	0.15	0.03	0.03	0.15	0.055	0.018	0.7	0.7	0.6	0.9	0.06	0.03	
Y	0.006	-	-	-	0.0025	-	0.025	0.06	0.022	0.03	0.025	0.022	
La	0.006	-	0.005	0.006	0.0045	-	0.08	0.06	0.043	0.06	0.04	0.04	
Yb	0.0005	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	-	-	0.004	0.0002	0.004	0.0025	0.002	

Дифференциально-термический анализ (ДТА) является самым распространенным методом термического анализа, который позволяет исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения. Анализ проводился с помощью специальной аппаратуры, позволяющей регистрировать термические кривые, выражающие зависимость температуры выбранной точки в исследуемом веществе от времени или температуры внешней среды при непрерывном изменении последней по заданной программе. По характеру наиболее интенсивных термических эффектов устанавливаются порода глин и температура обжига образца [3].

Общий анализ термограмм образцов керамики показал, что они являются типичными термограммами, характерными для глинистых соединений. Общая потеря веса образцов колеблется от 16.9 до 6.8 %. Такое колебание определяется, в основном, с различной потерей веса в интервале температур от 20 до 270 °С. Данный эндотермический эффект связан с удалением из керамики адсорбированной воды.

В температурном интервале в области 370 °С во всех образцах наблюдается слабый эндотермический эффект, связанный с выгоранием лигнита. Средняя потеря веса в данном интервале не превышает 4.36 %. Наличие этого эффекта свидетельствует о включении растительных волокон в составе керамики и, следовательно, о невысокой температуре обжига.

На всех термограммах в области температур выше 475 °С фиксируются малоинтенсивные термические эффекты, связанные с фазовыми превращениями в минералах, входящих в состав керамики. Наличие

эндоэффекта в области 573 °С связано с переходом α -кварца в β -кварц.

Результаты, полученные в ходе термического анализа дают возможность установить, что температура обжига керамики не превышала 600 °С.

Проведенные физико-химические методы исследования образцов керамики позволяют определить потенциальный источник сырья для производства керамики и установить невысокие температуры обжига образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущей научной школы Российской Федерации НШ-7198.2010.5

Литература

1. Бобринский А. А. Гончарная технология как объект историко-культурного изучения // Актуальные проблемы изучения древнего гончарства. Самара, 1999. С. 4–5.
2. Ламина Е. В., Лотова Э. В., Добрецов Н. Н. Минералогия древней керамики Барабы. Новосибирск: Изд-во института археологии и этнографии СО РАН, 1995. 126 с.
3. Лысюк Г. Н. Минералогические методы в исследовании древней керамики // Археоминералогия и ранняя история минералогии: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 95–96.
4. Тетерина Т. И. Минералогические исследования сырьевого материала в производстве древней керамики бассейна р. Вычегды // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 19-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 175–177.

А-ТЕРСКИТ КАК ПРОТОТИП НОВОГО Cs-СЕЛЕКТИВНОГО ИОНИТА

Н. В. Чуканов¹, В. П. Тарасов¹, А. И. Казаков¹, Н. А. Червонная¹,
С. А. Возчикова¹, И. В. Пеков²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка; *chukanov@icp.ac.ru*

²Московский государственный университет, Москва

Многие цирконосиликаты, гетерополиэдрические каркасы которых образованы вершинно-связанными тетраэдрами SiO₄ и октаэдрами ZrO₆, обладают ярко выраженными цеолитными свойствами. Методы их синтеза давно разработаны, но интенсивные исследования этих материалов стали проводиться лишь, начиная со второй половины 1990-х годов, в связи с возросшим практическим интересом к их ионообменным свойствам [1, 2].

Природные микропористые цирконосиликаты, аналоги которых до сих пор не синтезированы, выступают моделями, на которых могут изучаться их физико-химические свойства, а в ряде случаев — и как новый перспективный вид минерального сырья.

Ранее нами была изучена кинетика катионного обмена А-терскита — природно аморфизованной раз-

новидности минерала терскита Na₄ZrSi₆O₁₅(OH)₂·H₂O — и показано, что этот материал является активным катионитом, способным с высокой селективностью извлекать ионы Cs⁺ из водных растворов [3, 4].

В настоящей работе изучено влияние выщелачивания натрия на ионообменные свойства А-терскита из высокощелочного пегматита Шкатулка (горе Аллуайв в Ловозерском массиве, Кольский полуостров), а также кинетика и механизм процесса выщелачивания Na⁺ из этого материала дистиллированной водой.

Химический состав исходного А-терскита и продуктов выщелачивания изучен методом локального рентгеноспектрального анализа (табл. 1).

Кинетика выщелачивания натрия из А-терскита дистиллированной водой при температурах 20, 50, 70

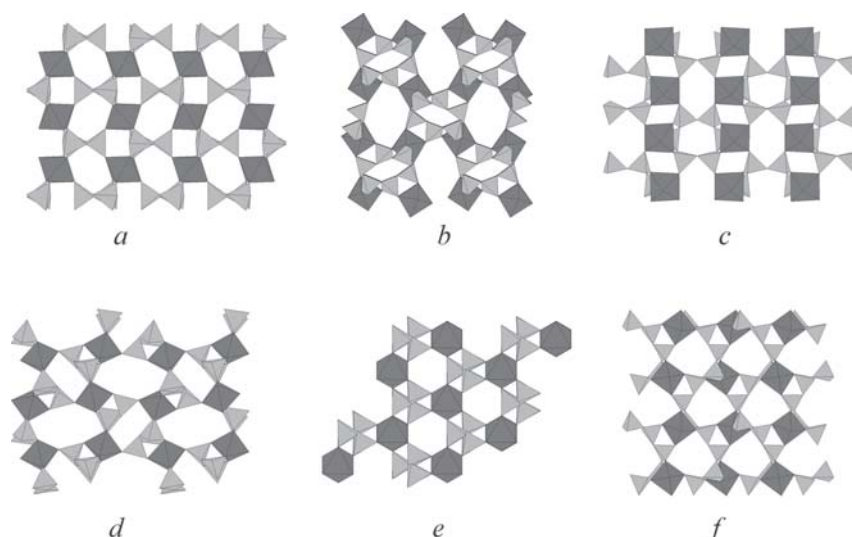


Рис. 1. Топологическое разнообразие гетерополиэдрических каркасов природных цирконосиликатов при их одинаковом составе $ZrSi_3O_9$: a — катаплеит, b — костылевит, c — петарасит, d — умбит, e — илерит, f — гейдоннеит

Таблица 1

Химические составы (мас.%) исходного А-терскита и продуктов выщелачивания из него натрия при различных температурах

Компонент	Исходный А-терскит	Продукты выщелачивания			
		20°C	50°C	70°C	90°C
Na ₂ O	8.9—9.8	8.1	6.3	5.5	3.0
K ₂ O	0.7—0.8	0.5	0.4	0.6	0.6
CaO	0.4—1.4	1.4	1.8	0.7	1.8
ThO ₂	0—2.3	0.7	0.2	0.5	0.5
UO ₂	1.0—1.6	1.2	1.1	1.3	1.4
Al ₂ O ₃	0—0.6	0.4	0.6	0.5	0.8
ZrO ₂	18.1—20.2	20.1	20.5	20.6	20.5
TiO ₂	0.7—1.8	0.8	0.7	0.6	1.1
Nb ₂ O ₅	1.4—2.0	1.8	1.7	2.1	1.5
SiO ₂	53.3—55.5	54.2	53.8	52.6	51.1

и 90 °С изучена по изменению удельной электропроводности.

Методом ЯМР показано, что при контакте А-терскита с водой происходит мобилизация части ионов Na⁺, предшествующая их выходу в жидкую фазу.

Кинетика катионного обмена между А-терскитом и водными растворами фторида цезия изучена калориметрическим методом в изотермических условиях.

Как видно из табл. 2, константа скорости ионного обмена возрастает с ростом температуры, при которой производилось выщелачивание. В то же время выщелачивание не влияет на величину теплового эффекта ионного обмена в пределах погрешности, определяемой условиями измерения и неоднородностью сорбента.

Содержание цезия в А-терските после завершения ионного обмена слабо зависит от глубины их предварительного выщелачивания и составляет 25—29 мас. % Cs₂O для исходного образца, 26—30 % для А-терскита, после выщелачивания при 20 °С и 31—34 % для остальных образцов. Таким образом, образцы, претерпевшие выщелачивание части Na в природных условиях, яв-

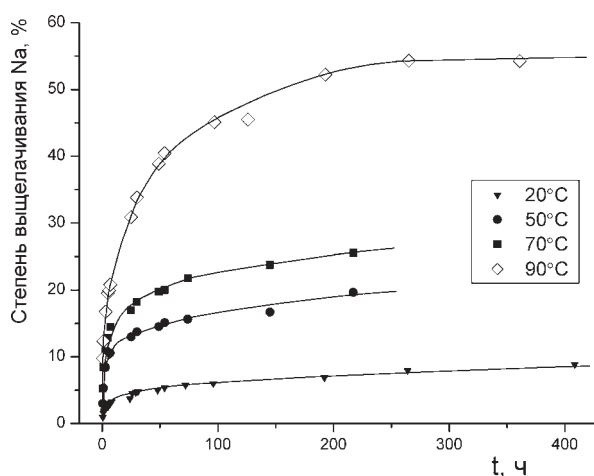


Рис. 2. Кинетические кривые выщелачивания Na из А-терскита дистиллированной водой при разных температурах (по данным ионной проводимости)

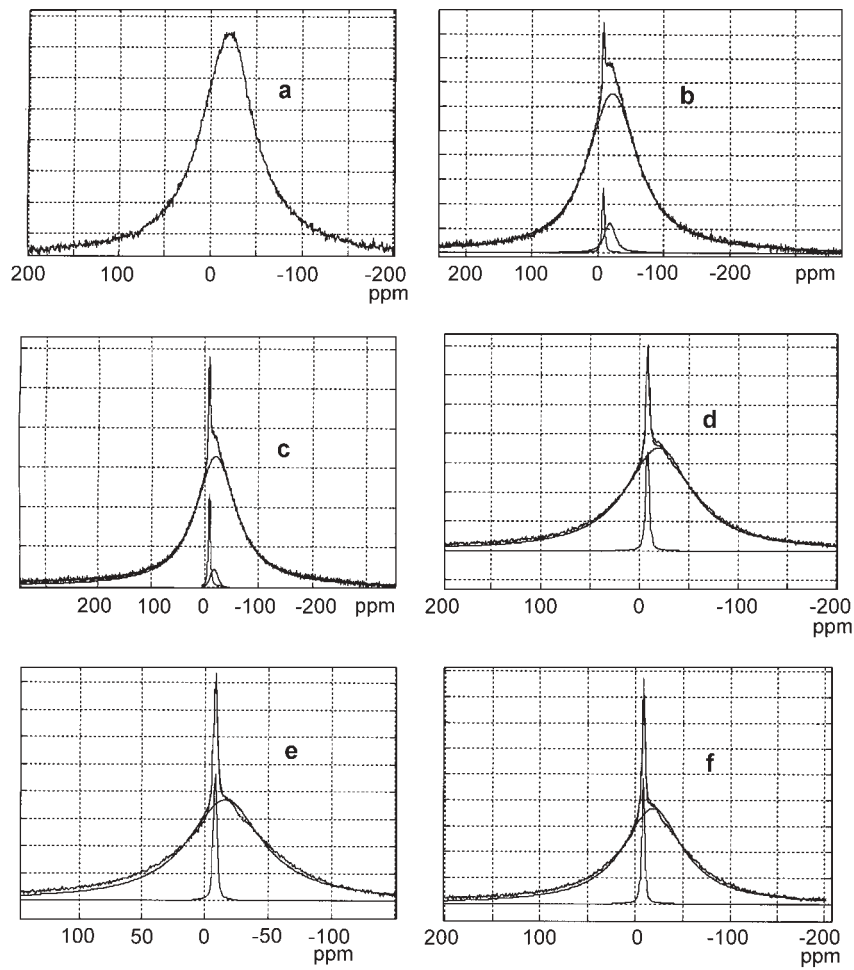


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{23}Na исходного А-терскита (а) и продуктов его взаимодействия с дистиллированной водой в течение 0.5 (b), 1.4 (c), 3.4 (d), 23.4 (e) и 95.2 (f) часов

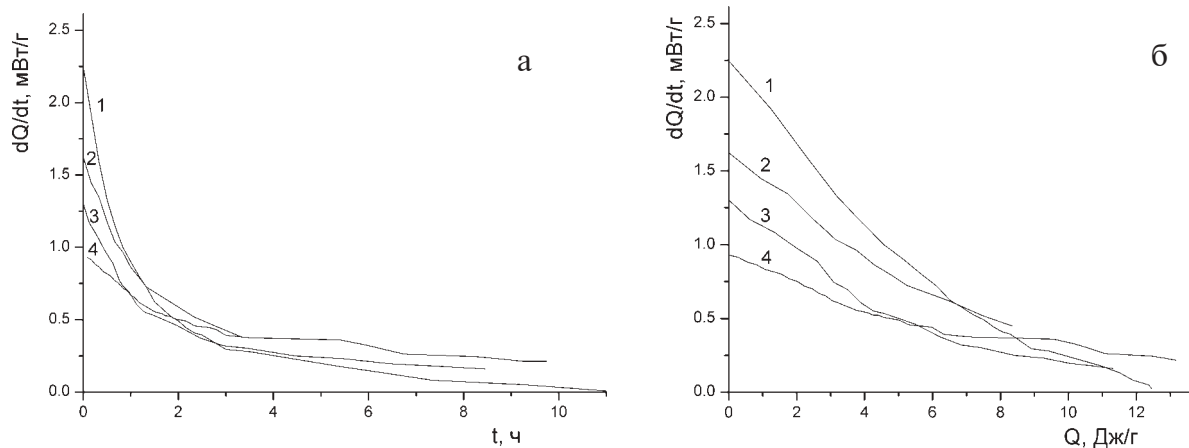


Рис. 4. Зависимости скоростей тепловыделения от времени (а) и от текущей теплоты (б) при ионном обмене Na^+ и H^+ на Cs^+ в А-терските при 29.4°C для исходного А-терскита (4) и продуктов выщелачивания, полученных из А-терскита при 50°C (3), 70°C (2) и 90°C (1)

Таблица 2

Константы скорости ионного обмена с 0.6М раствором CsF при 29.4°C для исходного А-терскита и продуктов выщелачивания из него натрия

	Исходный А-терскит	Продукты выщелачивания при различных температурах		
		50°C	70°C	90°C
$k, \text{ч}^{-1}$	0.31	0.47	0.51	0.89
$Q_0, \text{Дж/г}$	10.9	9.2	10.9	8.8

ляются более активными ионитами, чем полнокатионные формы. Результаты настоящей работы подтверждают, что выщелачивание крупных катионов может применяться как эффективный способ модифицирования микропористых гетерокаркасных силикатов при их использовании для ионообменных целей.

В рамках модели сорбции, лимитируемой диффузией в твёрдой частице, можно показать, что вклад кинетического закона $[Na_p] \sim t^{0.5}$ будет доминирующим до времён $t \approx 4R^2/\pi D$. Глубина процесса выщелачивания, до которой выполняется кинетический закон $\gamma \sim t^{0.5}$, возрастает с ростом температуры, что в рамках модели внешней диффузии свидетельствует о возрастании эффективного радиуса частицы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-05-00407-а и 09-05-12001-офи_м.

Литература

1. Чуканов Н. В., Пеков И. В., Расцветаева Р. К. // Успехи химии, 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
2. Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M. R. // Chem. Mater., 2001. V. 13. P. 355.
3. Чуканов Н. В., Казаков А. И., Пеков И. В., Григорьева А. А. // Журн. физ. химии, 2010. Т. 84. № 12. С. 2353.
4. Чуканов Н. В., Казаков А. И., Пеков И. В., Григорьева А. А. // Хим. физика (в печати).

Авторский указатель

Азарова Ю. В.	175, 226, 228	Двуреченская С. С.	206	Кузнецова И. В.	330
Алексеев В. И.	11, 177	Дерский Л. С.	41, 42	Кузьмина М. А.	74
Алексеев Д. И.	271	Дубинчук В. Т.	140	Куимова Н. Г.	76, 120
Алексеева Т. Н.	145	Дудченко Н. А.	45, 114	Кульчицкая А. А.	79
Альпиев Е. А.	184	Душин В. А.	109	Куратьева Н. В.	126, 128
Ананьев С. А.	65				
Анисимова Г. С.	13, 179	Ерофеева А. В.	117	Лаврушин В. Ю.	236
Антанович А. А.	350			Лазарева Е. В.	81
Антоновская Т. В.	15	Жакова Е. М.	103	Лебедев А. Ю.	19
Антошкина А. И.	18	Жмодик С. М.	81	Леонова Л. В.	86, 280
Анфимов А. Л.	280			Лескова Н. В.	13
Артеева Т. А.	232	Завёрткин А. С.	315	Леснов Ф. П.	89, 91, 92
Астахова И. С.	303	Зайнуллин Г. Г.	130	Лопатин О. Н.	332
Асхабов А. М.	9	Закревская Е. Ю.	31	Лосева Э. И.	100
Атучин В. В.	324	Зархидзе Д. В.	267, 271	Лупашко Т. Н.	42, 53
		Заякина Н. В.	13	Лыгина Т. З.	51, 313
Бабаев А. Б.	116	Зинчук Н. Н.	209, 211	Лысюк А. Ю.	94, 103
Багмут Н. Н.	42, 59	Зубавичус Я. В.	131	Лысюк Г. Н.	97
Баринов Н. Н.	49	Зыкин Н. Н.	213	Лютое В. П.	103, 307, 334
Бевз В. В.	59	Зырянова Л. А.	317		
Безинова Л. В.	182			Магарилл С. А.	126, 128
Бейсеев А. О.	184	Ибрагимова Э. К.	22	Майер Е.	161, 162, 214
Бейсеев О. Б.	184	Иванов О. К.	47	Майорова Т. П.	230, 232
Березко А. Е.	19	Иванова В. Л.	49	Макеев Б. А.	201
Блюман Б. А.	22	Иванова Л. А.	319	Макеева Т. Б.	330
Богдасаров А. А.	24	Иванова Ю. П.	271	Мальков Б. А.	106
Богдасаров М. А.	24	Игнатъев В. Д.	167, 169	Малюгин А. А.	109
Болтенгаген И. Л.	304	Ильичёва О. М.	51	Марин Ю. Б.	11
Болтенгаген М. И.	304	Ильченко Е. А.	42, 53	Мартиросян О. В.	24
Борисов Л. А.	307, 334	Исаенко С. И.	160, 161, 162, 201, 214, 278	Мартюшева К. С.	130
Борисов С. В.	126, 128	Исламов А. Ф.	239	Мачевариани М. М.	177
Борозновская Н. Н.	309, 317			Мельников А. В.	234
Брик А. Б.	27, 188	Казаков А. И.	356	Мзюков Е. Г.	59, 114
Брянская А. В.	81	Калинин Е. П.	215	Митюшева Т. П.	110, 236
Бурдельная Н. С.	166	Калиниченко А. М.	42	Михеева П. И.	177
Бурикова И. А.	122	Калиниченко Е. А.	56	Мозгова Н. Н.	126, 128
Бурцев И. Н.	339	Кандинов М. Н.	321	Моргунова А. А.	112
Буханов А. В.	206	Капитанова В. А.	284	Морозова Е. В.	114
Бушнев Д. А.	166	Каткова В. И.	58	Муравьев Ф. А.	239
		Кидяров Б. И.	322, 324	Муртазаев А. К.	116
Валяева О. В.	162	Кириенко Е. В.	59	Мустафин С. К.	241
Варенцов И. М.	190, 193	Киселев Г. Н.	326		
Варламов Д. А.	201, 284	Ковальчук М. С.	61, 217	Назарова Л. Ю.	337, 339
Васильев Е. А.	29	Ковальчук Н. С.	219	Наталенко М. В.	226
Велигжанин А. А.	131	Козлов А. В.	29	Наумкина Н. И.	51
Ветошкина О. С.	31	Козырева И. В.	220	Ненашева С. Н.	243
Возчикова С. А.	356	Кокин А. В.	222	Неронский Г. И.	143
Войтеховский Ю. Л.	33	Колониченко Е. В.	62, 321	Николаев А. Г.	332
Воронин Б. И.	164	Кондратьева Л. А.	13	Никулова Н. Ю.	245
		Конев Р. И.	63, 224	Нуждин В. И.	332
Галеев А. А.	86, 239	Коноваленко С. И.	65	Ожогин Д. О.	246
Гаранин В. К.	35, 311	Королёв Э. А.	86	Ожогина Е. Г.	246
Гаценко В. А.	53	Костов Р. И.	328	Озерский А. Ю.	342
Гвишиани А. Д.	19	Котова О. Б.	66	Орлеанский В. К.	37
Геворкян М. Р.	197, 199	Кох А. Е.	146	Осмоловский М. Г.	339
Геворкян Р. Г.	197, 199	Красноперов Р. И.	19		
Герасименко Л. М.	37	Кривовичев С. В.	67	Павлишин В. И.	117, 119
Главатских С. П.	86, 280	Кривошапкина Е. Ф.	131	Павлова Л. М.	76, 120
Глухов Ю. В.	201	Кринов Д. И.	175, 226, 228	Парамонов А. С.	273
Годнева М. М.	309	Крошко Ю. В.	61	Парфенова О. В.	122
Голдин Б. А.	337, 339	Кряжев А. А.	69	Пахневич А. В.	110, 124
Голубев Е. А.	39	Кузнецов А. В.	228	Пеков И. В.	317, 356
Гревцев В. А.	313	Кузнецов С. К.	72	Первухина Н. В.	126, 128

Петраков А. П.	130, 131	Севостьянова О. А.	170	Файзиев А. Р.	291
Петровский В. А.	29, 248, 350	Седаева К. М.	148	Филиппов В. Н.	100, 193, 201, 230, 232, 282
Пирогов Б. И.	345	Секушин Н. А.	337, 339	Филоненко В. П.	350
Пискунова Н. Н.	132, 150	Силаев В. И.	103, 150, 193, 236, 248	Хайбуллин Р. И.	332
Плякин А. М.	252	Симакова Ю. С.	110, 193, 276	Хомяков А. П.	154
Полиенко А. К.	170	Скирина И. Ф.	49	Цой В. Д.	293
Потапов Д. С.	347	Смолева И. В.	166	Чайковская Е. В.	294
Потапов И. Л.	254	Смоленский В. В.	271	Чайковский И. И.	294
Потапов С. С.	256, 347	Смолякин В. Ф.	321	Чаплыгин И. В.	126, 128
Пыстин А. М.	254, 261	Сокерина Н. В.	213, 276, 278	Червоная Н. А.	356
Пыстина Ю. И.	261	Соловьев А. А.	19	Черноножкин С. М.	92
Радомская В. И.	135	Сорока Е. И.	280	Черныш Д. С.	79
Радомский С. М.	135	Сорокин П. П.	76	Чуканов Н. В.	356
Радченко Ю. И.	226	Степанова А. В.	273	Шайбеков Р. И.	296
Радчук В. В.	188	Стружков С. Ф.	226	Шанина С. Н.	162, 276, 278
Ракин В. И.	136, 256	Суставов С. Г.	109	Швецова И. В.	220, 245
Раков Л. Т.	138, 140	Сухарев А. Е.	248, 350	Шкодзинский В. С.	156, 158
Раменская М. Е.	142	Таран О. П.	81	Штейников К. А.	297
Рейхард Л. Е.	263	Таранина Т. И.	351	Шумилова Т. Г.	160, 161, 162, 214
Рогожин А. А.	246	Тарасов В. П.	356	Щербак Д. Н.	42
Роголина Л. И.	265	Тетерина Т. И.	354	Щербаков Э. С.	299
Рождествина В. И.	143	Титов А. Т.	256	Щербакова Е. П.	162
Романов А. А.	267	Тихомирова В. Д.	282	Юркова Р. М.	164
Рыбкина А. И.	19	Толочко К. В.	317	Юсупов Д. В.	234
Рябинкина Н. Н.	269	Трейвус Е. Б.	150	Юферова Е. А.	267
Рябков Ю. И.	337, 339	Удоратина О. В.	284	Юшкин Н. П.	7
Савичев А. А.	271	Уляшев В. В.	130	Якушина О. А.	246
Савчук Ю. С.	206	Уляшева Н. С.	287	Яшнов Д. Л.	234
Салтыков А. С.	228	Устинов В. Г.	289		
Сафронов П. П.	330	Устинова В. Н.	289		
Свальнов В. Н.	145	Устинова И. Г.	289		
Светлякова Т. Н.	146	Устюгова К. С.	230		
Светов С. А.	273	Ушатинская Г. Т.	37		
Светова Е. Н.	273				
Свешникова О. Л.	265				

Содержание

Теория минералогии, минералы и минераловедение, биоминералогия

Минералогические перспективы <i>Н. П. Юшкин</i>	7
Эволюция идей в области теории зарождения и роста кристаллов <i>А. М. Асхабов</i>	9
Современный этап развития онтогении минералов и микрогеохимия <i>В. И. Алексеев, Ю. Б. Марин</i>	11
Находка медьсодержащего аргиродита ($\text{Ag}_{5,9}\text{Cu}_{2,1}\text{GeS}_6$) <i>Г. С. Анисимова, Н. В. Заякина, Л. А. Кондратьева, Н. В. Лескова</i>	13
Минералогия как важная часть исследований пород-коллекторов нефти и газа <i>Т. В. Антоновская</i>	15
Биологически индуцируемые цементы как признак биосферной перестройки <i>А. И. Антошкина</i>	18
Геоинформационная система для поддержки исследований в области минералогии <i>А. Е. Березко, А. Д. Гвишиани, А. А. Соловьев, Р. И. Красноперов, А. Ю. Лебедев, А. И. Рыбкина</i>	19
Бактериоморфное золото в коре выветривания <i>Б. А. Блюман, Э. К. Ибрагимова</i>	22
Инфракрасная спектроскопия ископаемых смол из меловых отложений Болгарии <i>М. А. Богдасаров, А. А. Богдасаров, О. В. Мартиросян</i>	24
Механизм возникновения макроскопических квантовых состояний в системе взаимосвязанных магнитных наночастиц, локализованных в тканях мозга, под действием сильного резонансного микроволнового поля <i>А. Б. Брик</i>	27
Изменчивость характеристик определяемых в алмазах методом инфракрасной спектроскопии <i>Е. А. Васильев, В. А. Петровский, А. В. Козлов</i>	29
Первые данные об изотопном составе углерода и кислорода в раковинах нуммулитид и известняках переходного ипрско-лютетского интервала Бахчисарайского разреза (Крым) <i>О. С. Ветошкина, Е. Ю. Закревская</i>	31
Система минералогии: классификации, пространства толерантности, структуры <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	33
Развитие минералогических методов поиска алмазных месторождений: от минералов к автоматизированным минералогическим системам <i>В. К. Гаранин</i>	35
О последовательности осаждения фосфатов, карбонатов и кремнезема в присутствии бактерий в природных условиях и в эксперименте <i>Л. М. Герасименко, В. К. Орлеанский, Г. Т. Ушатинская</i>	37
О структурном аспекте сопоставления минералов и минералоидов <i>Е. А. Голубев</i>	39
Ti^{3+} в минералах – ZrO_2 , $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ и SiO_2 при комнатной температуре <i>Л. С. Дерский</i>	41
Преобразование циркона в малакон в редкометалльных метасоматитах Желтореченского месторождения (Украинский щит) <i>Л. С. Дерский, Т. Н. Лупашко, А. М. Калиниченко, Е. А. Ильченко, Н. Н. Багмут, Д. Н. Щербак</i>	42
Свойства биогенных магнитных минералов <i>Н. А. Дудченко</i>	45
Параметры идеальных кристаллов <i>О. К. Иванов</i>	47
Фрагмент биоминеральных взаимодействий на рудных отвалах <i>В. Л. Иванова, Н. Н. Баринов, И. Ф. Скирина</i>	49
Интерпретация данных рентгенографического исследования опал-кристобалит-тридимитовой фазы <i>О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина</i>	51

Генетическая информативность фотолюминесцентных и ИК-спектроскопических особенностей циркона из метаморфических пород Среднего Побужья (Украинский щит) <i>Е. А. Ильченко, Т. Н. Лунашко, В. А. Гаценко</i>	53
Компьютерное моделирование изоморфных замещений $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ в бритолите <i>Е. А. Калиниченко</i>	56
Матричный механизм формирования уролитов <i>В. И. Каткова</i>	58
Влияние отжига на свойства биогенного гидроксилapatита по данным ЭПР <i>Е. В. Кириенко, Н. Н. Багмут, В. В. Бевз, Е. Г. Мзоков</i>	59
Биоминерализация золота в осадочных образованиях Украины <i>М. С. Ковальчук, Ю. В. Крошко</i>	61
Статистическая теория изоморфизма: становление и перспективы <i>Е. В. Колониченко</i>	62
Современные вызовы и перспективы наноминералогии – нового направления минералогии <i>Р. И. Конеев</i>	63
Необычные глиноземистые минералы кальцифиров и скарноидов Ташелгинской зоны в Горной Шории и их генезис <i>С. И. Коноваленко, С. А. Ананьев</i>	65
Структурное модифицирование минерального вещества <i>О. Б. Котова</i>	66
Кристаллохимический аспект эволюции минерального мира <i>С. В. Кривовичев</i>	67
Исследование изменений поверхности природных кристаллов NaCl при растворении в дистиллированной воде <i>А. А. Кряжев</i>	69
Некоторые проблемы минералогических, регионально-минералогических и прикладных исследований <i>С. К. Кузнецов</i>	72
Влияние катионов-примесей на растворимость и морфологию кристаллов уэвеллита <i>М. А. Кузьмина</i>	74
Механизмы образования биогенного золота в торфах <i>Н. Г. Куимова, Л. М. Павлова, А. П. Сорокин</i>	76
Диagenетические включения в минералах и их значение для реконструкции условий минералообразования <i>А. А. Кульчицкая, Д. С. Черныш</i>	79
Особенности минералообразования в микробных сообществах <i>Е. В. Лазарева, С. М. Жмодик, А. В. Брянская, О. П. Таран</i>	81
Участие микробиальных организмов в образовании доломитовых обособлений из верхнепермских отложений среднего Поволжья <i>Л. В. Леонова, С. П. Главатских, А. А. Галеев, Э. А. Королёв</i>	86
Изоморфизм редкоземельных элементов в породообразующих минералах ультрамафитовых и мафитовых пород <i>Ф. П. Леснов</i>	89
Изоморфизм редкоземельных элементов в цирконах и условия их кристаллизации <i>Ф. П. Леснов</i>	91
Первые данные о концентрациях редкоземельных элементов в железном метеорите «Дарьинское», Казахстан (по данным метода LA ICP-MS) <i>Ф. П. Леснов, С. М. Черноножкин</i>	92
Дифференциация вещества при формировании петрофульгурита <i>А. Ю. Лысюк</i>	94
Кристаллохимия наноразмерных марганцевых агрегатов <i>Г. Н. Лысюк</i>	97
Первые сведения о составе панцирей диатомей из искусственных водоемов Воркуты <i>Э. И. Лосева, В. Н. Филиппов</i>	100
^{57}Fe мёссбауэровская спектроскопия сфалерита и алабандина – кубических моносulfидов с разным типом атомной структуры	

<i>В. П. Лютоев, Е. М. Жакова, А. Ю. Лысюк, В. И. Силаев</i>	103
Алмазы земные и небесные из астроблем и импактокластических горизонтов	
<i>Б. А. Мальков</i>	106
Новые и редкие минералы Полярного Урала	
<i>А. А. Малюгин, С. Г. Сустанов, В. А. Душин</i>	109
Биоминералообразование на Войском карьере битуминозных песчаников	
<i>Т. П. Митюшева, А. В. Пахневич, Ю. С. Симакова</i>	110
Кварцевые вростки в клинопироксенах эцлогитов острова Безымянный (Гридинский комплекс, Карелия)	
<i>А. А. Моргунова</i>	112
Свойства магнетита в зависимости от размера кристаллов по данным метода магнитного резонанса	
<i>Е. В. Морозова, Н. А. Дудченко, Е. Г. Мзюков</i>	114
Влияние немагнитных примесей на фазовые переходы в четырехвершинной модели Поттса	
<i>А. К. Муртазаев, А. Б. Бабаев</i>	116
Человек и камень	
<i>В. И. Павлишин, А. В. Ерофеева</i>	117
Пути развития и судьбы минералогии (на примере развития минералогии в Украине)	
<i>В. И. Павлишин</i>	119
Экспериментальное моделирование накопления золота на ранней стадии углеобразовательного процесса	
<i>Л. М. Павлова, Н. Г. Куимова</i>	120
Плагиоклазы алливалитов — особенности зональности и ее генетическое значение	
<i>О. В. Парфенова, И. А. Бурикова</i>	122
Шкала контрастности минералов и горных пород для рентгеновской микротомографии	
<i>А. В. Пахневич</i>	124
Уточнение кристаллической структуры минерала хейровскиита $Pb_6Bi_2S_9$ (вулкан Кудрявый, о. Итуруп, Россия)	
<i>Н. В. Первухина, С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Куратьева, Н. Н. Мозгова, И. В. Чаплыгин</i>	126
Кристаллическая структура редкометалльного $3H : 5Q$ канницарита из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курилы)	
<i>Н. В. Первухина, С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Куратьева, Н. Н. Мозгова, И. В. Чаплыгин</i>	128
Рентгеновские исследования структуры гидратированного оксида алюминия	
<i>А. П. Петраков, Г. Г. Зайнуллин, В. В. Уляшев, К. С. Мартюшева</i>	130
Малоугловые синхротронные исследования керамических мембран	
<i>А. П. Петраков, Е. Ф. Кривошапкина, Я. В. Зубавичус, А. А. Велигжанин</i>	131
Кристаллы из лекарственных растворов как модельные объекты для изучения элементарных процессов роста и растворения	
<i>Н. Н. Пискунова</i>	132
Биоминеральные взаимодействия благородных металлов	
<i>С. М. Радомский, В. И. Радомская</i>	135
Округлые поверхности растворения и истирания кристалла алмаза	
<i>В. И. Ракин</i>	136
Германий — катализатор изоморфизма в кварце	
<i>Л. Т. Раков</i>	138
Возникновение и развитие кластеров β -фазы в кварце	
<i>Л. Т. Раков, В. Т. Дубинчук</i>	140
Снова о роли минеральных поверхностей в биопоэзе по Дж. Берналу	
<i>М. Е. Раменская</i>	142
Тонкая структурная организация самородного золота	
<i>В. И. Рождествина, Г. И. Неронский</i>	143
Океанские железомарганцевые руды: условия формирования, минеральный состав, онтогенез	
<i>В. Н. Свальнов, Т. Н. Алексеева</i>	145
Редкоземельные бораты структурного типа эйтелита и бючлиита	
<i>Т. Н. Светлякова, А. Е. Кох</i>	146

Особенности биоминерализации на критических рубежах позднего палеозоя <i>К. М. Седаева</i>	148
Метакристаллы пирита с Приполярного Урала с признаками пластических деформаций <i>Е. Б. Трейбус, Н. Н. Пискунова, В. И. Силаев</i>	150
Правило фаз как движущая сила эволюционной диверсификации минерального мира <i>А. П. Хомяков</i>	154
Происхождение алмаза <i>В. С. Шкодзинский</i>	156
Природа различного содержания азота в алмазах <i>В. С. Шкодзинский</i>	158
Термическая эмиссия, стимулирующая процесс образования самородного углерода в карбонатных расплавах <i>Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко</i>	160
Монокристаллический лонсдейлит в регионально-метаморфизованных метасоматически измененных породах <i>Т. Г. Шумилова, Е. Майер, С. И. Исаенко</i>	161
Monocrystalline Lonsdaleite in Regionally Metamorphic Metasomatically Altered Rocks <i>Shumilova T. G., Mayer E., Isaenko S. I.</i>	162
Состав асфальтоподобных кор горелых отвалов Челябинского угольного бассейна <i>Е. П. Щербакова, С. Н. Шанина, О. В. Валяева</i>	162
Использование данных о параметрах элементарной ячейки в структуре минералов при расшифровке генезиса минеральных ассоциаций <i>Р. М. Юркова, Б. И. Воронин</i>	164
Моделирование катагенеза керогена в автоклавах, изотопные данные <i>Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, И. В. Смолева</i>	166
Инерционная природа энергии электронной корреляции в атоме гелия <i>В. Д. Игнатьев</i>	167
Атомные радиусы и длины связей <i>В. Д. Игнатьев</i>	169
Неживое в живом: симбиоз косной и живой материи <i>А. К. Полиенко, О. А. Севостьянова</i>	170

Топоминаралогиа и региональная минералогиа, минералогиа месторождений полезных ископаемых

«Гидроксил-фтор-буссенит» потенциально новый минеральный вид из уртитов Хибинского массива (Кольский п-ов, Россия) <i>Ю. В. Азарова, Д. И. Кринов</i>	175
Типизация циркона и алланита в гранитах Баджалъского хребта (Приамурье) в связи с проблемой их оловоносности <i>В. И. Алексеев, М. М. Мачевариани, П. И. Михеева</i>	177
Серебряная минерализация Бадранского золоторудного месторождения <i>Г. С. Анисимова</i>	179
Особенности состава прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации в вулканогенно-осадочных породах бедамельской серии нияюского золоторудного поля (хр. Манитаньрд, Полярный Урал) <i>Л. В. Безинова</i>	182
Минералогические критерии как основа для уточнения генетических типов, оценки промышленных перспектив и создания геологических моделей нетрадиционных и новых проявлений цветных и благородных металлов Жезказган-Улытауского района <i>О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Е. А. Альпиев</i>	184
Особенности ретроспективной ЭПР дозиметрии кварца, связанной с радиационно-стимулированными алюминиевыми центрами <i>А. Б. Брик, В. В. Радчук</i>	188

Марганцевые гиганты: месторождение Калахари (Южная Африка). К проблеме эволюции марганцевого рудообразования <i>И. М. Варенцов</i>	190
Новые данные по минералогии и геохимии марганцерудных гигантов, Калахари (Южная Африка): к проблеме генезиса Mn-руд <i>И. М. Варенцов, В. И. Силаев, Ю. С. Симакова, В. Н. Филиппов</i>	193
Демантоид из пород офиолитовой ассоциации Армении <i>Р. Г. Геворкян, М. Р. Геворкян</i>	197
Памбак-Даранакское месторождение нефритоида, уваровита и ксонотлит-пектолита в офиолитовой ассоциации Армении <i>Р. Г. Геворкян, М. Р. Геворкян</i>	199
Фосфорит юрских отложений ибского проявления (сысольская мульда). Кобальт-никельсодержащие пириты аутигенного микроминерального парагенезиса <i>Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов</i>	201
Самородная медь в оливиновых долеритах и базальтах (Северный Урал) <i>С. С. Двуреченская, Ю. С. Савчук, А. В. Буханов</i>	206
Топоминералогические исследования в кимберлитовых трубках и их значение <i>Н. Н. Зинчук</i>	209
Типоморфные особенности алмазов и решение поисковых задач <i>Н. Н. Зинчук</i>	211
Изотопные исследования кальцитов в золоторудных жилах участка Кажимью (Северный Урал) <i>Н. Н. Зыкин, Н. В. Сокина</i>	213
Спектроскопия комбинационного рассеяния света лонсдейлита и алмаза из Кумдыкольского месторождения (Казахстан) <i>С. И. Исаенко, Т. Г. Шуилова, Е. Майер</i>	214
Кварцевые пески Республики Коми и перспективы их промышленного использования <i>Е. П. Калинин</i>	215
Минералогия россыпного золота Украины <i>М. С. Ковальчук</i>	217
Сравнительный анализ геохимических особенностей монацитов в карбонатитах Косьюского массива (Средний Тиман) и о. Фуэртевентура (Испания) <i>Н. С. Ковальчук</i>	219
Редкие арсенаты на Приполярном Урале <i>И. В. Козырева, И. В. Швецова</i>	220
Минералогическая и геохимическая зональность марганцевого оруденения нового типа <i>А. В. Кокин</i>	222
Наноминералогия – основа систематизации и поиска золоторудных месторождений (на примере Узбекистана) <i>Р. И. Конеев</i>	224
О первых находках рузвельтита и прайзингерита в составе $W-Cu-U-As$ -минерализации рудного поля «Оранжевое», Верхне-Калганинского массива (Магаданская область, Россия) <i>Д. И. Кринов, Ю. В. Азарова, С. Ф. Стружков, М. В. Наталенко, Ю. И. Радченко</i>	226
Новые данные о генезисе, минералогии и особенностях распределения руд урановых месторождений Горное и Березовое (Южное Забайкалье) <i>Д. И. Кринов, А. С. Салтыков, Ю. В. Азарова, А. В. Кузнецов</i>	228
Микроминерализация в зонах пиритизации докембрийских пород енганепэйско-манитанырдского золоторудного района и условия ее формирования (Полярный Урал) <i>Т. П. Майорова, К. С. Устюгова, В. Н. Филиппов</i>	230
Уникальный минералогический объект – золотоносные коры выветривания хребта Манитанырд (Полярный Урал) <i>Т. П. Майорова, Т. А. Артеева, В. Н. Филиппов</i>	232
Минералы платиновой группы в россыпях золота и рудных объектах Дамбукинского рудного района (Верхнее Приамурье) <i>А. В. Мельников, Д. В. Юсупов, Д. Л. Яшинов</i>	234

Травертины как результат современного минералообразования (на примере источников минеральных вод Пымвашор) <i>Т. П. Митюшева, В. И. Силаев, В. Ю. Лаврушин</i>	236
Безмарганцевый кальцит – показатель гипергенного минералообразования <i>Ф. А. Муравьев, А. А. Галеев, А. Ф. Исламов</i>	239
Стратегия прикладных минералогических исследований для обеспечения рационального и безопасного освоения разнотипного минерального сырья <i>С. К. Мустафин</i>	241
Разнообразие блёклых руд месторождения Лебединое (Центральный Алдан) <i>С. Н. Ненашева</i>	243
Пирит из отложений манитаньрдской серии (Є ₃ –O ₁ mn) на руч. Голубом (кряж Манитаньрд, Полярный Урал) <i>Н. Ю. Никулова, И. В. Швецова</i>	245
Минералогические исследования при геологоразведочных работах на глубокоководные полиметаллические сульфиды <i>Д. О. Ожогин, Е. Г. Ожогина, А. А. Рогожин, О. А. Якушина</i>	246
Дайджест новых результатов исследований уральских и бразильских алмазов <i>В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев</i>	248
Минералы кремнезёма в породах доманиковой и ветласянской свит Южного Тимана <i>А. М. Плякин</i>	252
Эволюция благороднометалльного рудогенеза на проявлении «Озерное» (Полярный Урал) <i>И. Л. Потапов, А. М. Пыстин</i>	254
Спелеокриоминералогенез (введение в проблематику, минералогия, кристалломорфология, условия кристаллогенеза на примере уральских пещер сульфатного карста) <i>С. С. Потапов, А. Т. Титов, В. И. Ракин</i>	256
Гранаты в решении вопросов минералогической стратиграфии (на примере Приполярного Урала) <i>А. М. Пыстин, Ю. И. Пыстина</i>	261
Коллоидное происхождение киммерийских оолитовых железных руд Таманского полуострова <i>Л. Е. Рейхард</i>	263
Рудноминералогическая зональность Ag-Pb-Zn и Au-Ag месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье) <i>Л. И. Рогулина, О. Л. Свешникова</i>	265
Находка минерала вавжинит (Ni ₂ SbTe ₂) в габбро-долеритах Хенгурского магматического комплекса (Пай-Хой) <i>А. А. Романов, Е. А. Юферова, Д. В. Зархидзе</i>	267
Минеральные индикаторы палеоклиматических зон раннего визе северо-востока Европейской платформы <i>Н. Н. Рябинкина</i>	269
Новые данные о минералогии золото-медно-порфирового рудопроявления Диоритовое (хр. Оченьрд, Полярный Урал) <i>А. А. Савичев, Д. И. Алексеев, Ю. П. Иванова, В. В. Смоленский, Д. В. Зархидзе</i>	271
Редкие элементы в жильном и породообразующем кварце (по данным LA-ICP-MS) <i>Е. Н. Светова, С. А. Светов, А. В. Степанова, А. С. Парамонов</i>	273
Новые данные о золоторудных проявлениях Нияхойской площади, Полярный Урал <i>Ю. С. Симакова, Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина</i>	276
Условия образования золоторудных кварцевых жил верховьев реки Кожимью (Северный Урал) <i>Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина, С. И. Исаенко</i>	278
Бёмит в бокситах и карбонатных бокситовмещающих породах Североуральского бокситового рудника <i>Е. И. Сорока, А. Л. Анфимов, С. П. Главатских, Л. В. Леонова</i>	280
Минералы титана и железа на Скальном участке Саурипейского рудопроявления медистых песчаников (Полярный Урал) <i>В. Д. Тихомирова, В. Н. Филиппов</i>	282
Иттриево-редкометалльно-ториевая минерализация гранитоидов Кулемшорского массива (Приполярный Урал), Россия <i>О. В. Удуратина, Д. А. Варламов, В. А. Капитанова</i>	284

Минералогические аспекты метаморфизма <i>Н. С. Уляшева</i>	287
Ассоциативные минеральные комплексы их генетические и пространственные характеристики в технологических прогнозных схемах <i>В. Н. Устинова, И. Г. Устинова, В. Г. Устинов</i>	289
Минералогические особенности щелочных массивов и карбонатитов Дункельдык (Восточный Памир) и Дараи-Пиёз (Центральный Таджикистан) <i>А. Р. Файзиев</i>	291
Топоминералогическая оценка перспектив старых горнорудных регионов на золото-серебряное и свинцово-цинковое оруденения <i>В. Д. Цой</i>	293
Минералы-индикаторы гипергенеза эвапоритовых толщ <i>И. И. Чайковский, Е. В. Чайковская</i>	294
Условия формирования сульфидной платинометалльной минерализации пайхойских рудопроявлений (Ненецкий автономный округ) <i>Р. И. Шайбеков</i>	296
Текстурно-структурные особенности жильного кварца Манитаньрдского района Полярного Урала <i>К. А. Штейников</i>	297
Терригенно-минералогические ассоциации в береговых песках Флориды и условия их образования <i>Э. С. Щербаков</i>	299

Прикладная минералогия, гуманитарные функции минералогии

Эндогенный апатит из пород Тимано-Североуральского региона в фондах геологического музея им. А. А. Чернова <i>И. С. Астахова</i>	303
Геологическая хронология археофактов <i>И. Л. Болтенгаген, М. И. Болтенгаген</i>	304
Пределы обогатимости кварцевых концентратов ОЧК некоторых месторождений России по данным ЭПР и ИСП <i>Л. А. Борисов, В. П. Лютое</i>	307
Люминесценция синтезированных фторофосфатоцирконатов цезия и рубидия <i>Н. Н. Борозновская, М. М. Годнева</i>	309
Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана: история, минералогия, просвещение <i>В. К. Гаранин</i>	311
Парамагнитные центры в минералах баритовых руд <i>В. А. Гревцев, Т. З. Лыгина</i>	313
Исследования по выбору связующего и зернового состава кварцитных масс для индукционных печей <i>А. С. Завёрткин</i>	315
Люминесценция природных иодидов меди и серебра и ее прикладное значение <i>Л. А. Зырянова, Н. Н. Борозновская, И. В. Пеков, К. В. Толочко</i>	317
Экспозиция новых минералов в музее Института земной коры СО РАН <i>Л. А. Иванова</i>	319
Геологическое собрание Тимано-Североуральского региона в фондах и экспозиции ГГМ РАН <i>М. Н. Кандинов, В. Ф. Смолькин, Е. В. Колониченко</i>	321
Взаимосвязь «длина связи — температура плавления — твердость» оксидных кристаллов <i>Б. И. Кидяров</i>	322
Уточнение структурно-физических данных минералов по взаимосвязи «структура-свойство» <i>Б. И. Кидяров, В. В. Атучин</i>	324
Опыт использования минералогических и палеонтологических коллекций естественно-исторических музеев в учебном процессе кафедры музеологии СПбГУ <i>Г. Н. Киселев</i>	326
Археоминералогия и археогеммология — направления и перспективы (на примере Болгарии) <i>Р. И. Костов</i>	328

Минералы-концентраты золота в техногенных россыпях Приамурья <i>И. В. Кузнецова, П. П. Сафронов, Т. Б. Макеева</i>	330
Перспективы ионно-лучевой модификации минералов и их синтетических аналогов <i>О. Н. Лопатин, Р. И. Хайбуллин, А. Г. Николаев, В. И. Нурждин</i>	332
Определение содержания структурных примесей в концентратах ОЧК методом ЭПР (южно-уральские месторождения гранулированного кварца) <i>В. П. Лютюев, Л. А. Борисов</i>	334
Состав и радиочастотные свойства офикальцитов и доломитов Тимано-Североуральской верхнерифейской провинции <i>Л. Ю. Назарова, Б. А. Голдин, Н. А. Секушин, Ю. И. Рябков</i>	337
Ильменитсодержащее сырье для радиопоглощающих материалов <i>Л. Ю. Назарова, Ю. И. Рябков, Н. А. Секушин, Б. А. Голдин, И. Н. Бурцев, М. Г. Осмоловский</i>	339
Минералогический состав теплоэнергетических отходов сжигания ископаемых углей Канско-Ачинского и Минусинского бассейнов <i>А. Ю. Озерский</i>	342
Изменчивость технологических свойств минералов как отражение их техногенной онтогении в системе «минерал—среда» <i>Б. И. Пирогов</i>	345
К минералогии металлургических шлаков Уральских заводов <i>Д. С. Потапов, С. С. Потапов</i>	347
Сравнительный анализ синтетических и природных микрополикристаллических алмазных агрегатов <i>А. Е. Сухарев, В. П. Филоненко, В. А. Петровский, А. А. Антанович</i>	350
Геологический музей ЮУрГУ – стартовая площадка для формирования компетенций у студентов, обучающихся по техническим специальностям <i>Т. И. Таранина</i>	351
Физико-химические методы изучения керамики <i>Т. И. Тетерина</i>	354
А-Терскит как прототип нового Cs-селективного ионита <i>Н. В. Чуканов, В. П. Тарасов, А. И. Казаков, Н. А. Червонная, С. А. Возчикова, И. В. Пеков</i>	356
Авторский указатель	361

Научное издание

Минералогические перспективы

Материалы Международного минералогического семинара

Компьютерная верстка

Г. Н. Каблис

Корректурa

И. Г. Рудакова

Оформление обложки

Р. А. Шуктомов

Фото на обложке

С. И. Плоскова

Подписано в печать 11.05.11. Печать РИЗО.

Тираж 200

Усл. печ. л. 46,5

Заказ 826



Издательско-информационный отдел
Института геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, Сыктывкар, Первомайская, 54
E-mail: geoprint@geo.komisc.ru