

Николай Павлович Юшкин 1936—2012

Федеральное агентство научных организаций Российская академия наук Институт геологии Коми научного центра УрО РАН Российское минералогическое общество

Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2016)

Материалы минералогического семинара с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми, Россия 17—20 мая 2016 г.

Modern problems of theoretical, experimental and apllied mineralogy

(Yushkin Memorial Seminar – 2016)

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

Syktyvkar, Komi Republic, Russia 17–20 May 2016



УДК 548

Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2016): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. 300 с.

В сборнике представлены материалы докладов Минералогического семинара с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения — 2016). Рассматриваются фундаментальные проблемы теоретической и прикладной минералогии, генетической минералогии и минералогической кристаллографии. Широко представлены материалы по актуальным вопросам наноминералогии, биоминералогии и получения новых материалов на основе продуктов геологических процессов, а также рациональному использованию минерального сырья. Сборник представляет интерес для минералогов и широкого круга специалистов естественно-научного профиля.

Modern problems of theoretical, experimental and apllied mineralogy (Yushkin Memorial Seminar – 2016): Proceedings of mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2016. 300 p.

Volume contains proceedings of Mineralogical seminar with international participation «Modern problems of theoretical, experimental and apllied mineralogy» (Yushkin Memorial Seminar — 2016). Fundamental problems of theoretical and applied mineralogy, genetic mineralogy and mineralogical crystallography are considered. Important issues of nanomineralogy, biomineralogy and production of new geomaterials as well as the problems of rational use of mineral resources are widely presented. The volume is of interest for mineralogists and wide range of experts in the natural sciences.

> Тексты докладов воспроизведены в авторской редакции Proceedings have been reproduced in the author version

ISBN 978-5-98491-064-4

© ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016

Организаторы

Федеральное агентство научных организаций

Российская академия наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии Коми научного центра УрО РАН

Российское минералогическое общество

Финансовая поддержка

Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 16-05-20192 г)

Организационный комитет

Председатель

Асхабов Асхаб Магомедович - академик РАН, директор Института геологии Коми НЦ, Сыктывкар, Россия

Сопредседатели

Марин Юрий Борисович - чл.-корр. РАН, профессор кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии Национального минерально-сырьевого университета «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Войтеховский Юрий Леонидович - д. г.-м. н., председатель Кольского НЦ РАН, директор Геологического института, Апатиты, Россия

Кривовичев Сергей Владимирович - д. г.-м. н., заведующий кафедрой кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

Заместитель председателя

Анфилогов Всеволод Николаевич - чл.-корр. РАН, председатель Объединенного ученого совета по наукам о Земле, Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия

Кузнецов Сергей Карпович - д. г.-м. н., заместитель директора Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Лысюк Галина Николаевна - к. г.-м. н., руководитель лаборатории структурной и морфологической кристаллографии Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Шацкий Владислав Станиславович - чл.-корр. РАН, директор Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

Ученые секретари

Камашев Дмитрий Валериевич - к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Пискунова Наталья Николаевна - к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Козырева Ирина Владимировна - к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Члены оргкомитета

Бейсеев О. Б. – д. г.-м. н., Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан Богдасаров А. А. – д. г.-м. н., Белорусское географическое общество, Брест, Беларусь Бурцев И. Н. – к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Вотяков С. Л. – академик РАН, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Голубев Е. А. – д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Конеев Р. И. – д. г.-м. н., Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан Костов Р. И. – проф., Университет горного дела и геологии, Болгарское минералогическое общество, София, Болгария Котельникова Е. Н. – д. г.-м. н., Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия Котова О. Б. – д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Лютоев В. П. – к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Ли Шенронг – д-р., Пекинский геологический университет, Пекин, Китай Майорова Т. П. – к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Малеев М. Н. – д. г.-м. н., музей «Земля и люди», София, Болгария Мареш В. – проф., Институт геологии, минералогии и геофизики Бохумского университета, Германия Мартинс М. – проф., Федеральный университет штата Минас Жерайс, Бразилия Мен Фанконг – проф., Институт геологии Китайской АН, Пекин, Китай Мелгарехо Х. К. – проф., Факультет геологии Университета Барселоны, Барселона, Испания Павлишин В. И. – д. г.-м. н., Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Киев, Украина Петровский В. А. – д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Попов В. А. – д. г.-м. н., Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия Пущаровский Д. Ю. – академик, геологический факультет МГУ, Москва, Россия Ракин В. И. – д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Силаев В. И. – д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия Соболев Н. В. –академик, Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Россия Тиллманнс Е. – проф., Институт минералогии и кристаллографии Венского университета, Австрия Файзиев А. Р. – член-корр. АН РТ, Институт геологии АН Республики Таджикистан, Душанбе, Таджикистан Шумилова Т. Г. – д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Юдович Я. Э. –д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Техническая группа

Астахова И. С., Браун К. А., Вахнина В. А., Ерофеевский А. В., Игнатьев Г. В., Инкина Н. С., Каблис Г. Н., Кряжев А. А., Кряжева И. В., Ковальчук Н. С., Котик О. С., Магомедова А. Ш., Макеев Б. А., Лысюк А. Ю., Машина Е. В., Перетягин А. Ю., Перовский И. А., Плосков А. В., Сокерина Н. В., Хачатурян Н. Х., Шайбеков Р. И., Шевчук С. С., Шуйский А. С.

Редакторская группа

Асхабов А. М. (ответственный редактор), Пискунова Н. Н., Козырева И. В., Лысюк Г. Н., Ракин В. И., Лютоев В. П., Никулова Н. Ю., Майорова Т. П.

О третьих Юшкинских чтениях и памятных датах 2016 года

Вот уже в третий раз традиционный Сыктывкарский минералогический семинар с международным участием проходит в статусе Юшкинских чтений. Устоявшаяся тема семинара — «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» — охватывает широкий круг проблем минералогической теории и практики. Материалы, поступившие в адрес оргкомитета семинара и включенные в данный сборник, характеризуют в достаточно полном объеме соответствующий этой тематике срез минералогической науки, дают представление о все расширяющихся ее горизонтах, о проникновении минералогических идей в смежные науки и наоборот. Такой широкий взгляд на минералогию мы будем сохранять и на последующих Юшкинских чтениях, тем самым продолжая традиции, заложенные академиком Н. П. Юшкиным, который был инициатором и бессменным руководителем форума минералогов в Сыктывкаре.

На 2016 год приходится целый ряд памятных дат. Прежде всего, Юшкинские чтения этого года совпадают с 80-летием со дня его рождения. Ниже в хронологическом порядке указаны некоторые важные события из жизни и деятельности Н. П. Юшкина, которые стали в этом году юбилейными.

1956 — начало трудовой деятельности в Шорсуйской геологоразведочной партии треста «Средазгеохимразведка».

В этом же году женился на Игумновой Лидии Андреевне.

1961 — стал студентом геолого-разведочного факультета Ташкентского политехнического института.

Вышла первая крупная статья «О роли флотации в минералообразующих растворах».

Переехал в Сыктывкар и начал работать в должности старшего лаборанта Института геологии.

1966 — закончил учебу в институте.

Переведен на должность младшего научного сотрудника.

1971 — образована лаборатория генетической и экспериментальной минералогии.

Начало изданий «Сыктывкарского минералогического сборника».

Награжден Орденом Трудового Красного Знамени.

1976 — провел в Сыктывкаре Первый Всесоюзный семинар по генетической информации в минералах.

1981 — избран заведующим отделом минералогии.

Новый минерал, открытый А. Б. Макеевым, назван юшкинитом.

Присвоено звание профессора по специальности «минералогия».

1986 — присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки РСФСР».

Опубликована монография «Введение в топоминералогию» (совместно с О. К. Ивановым и В. А. Поповым).

1991 — избран действительным членом Российской академии наук.

Избран членом Бюро Отделения геологии, геофизики, геохимии и горных наук РАН.

1996 — награжден орденом «За заслуги перед Отечеством IV степени».

Основал кафедру геологии в Сыктывкарском государственном университете.

2001 — присуждена Государственная премия Республики Коми в области экономики.

2006 — награжден орденом «За заслуги перед Отечеством III степени».

Присуждена российская независимая премия поощрения в области науки «Триумф».

Присвоено звание «Почетный гражданин города Сыктывкара».

2011 — награжден знаком отличия «За заслуги перед Республикой Коми»

Получил поздравительную телеграмму президента России в связи с семидесятилетием и с высокой оценкой вклада в развитие российской науки (20.05.2011).

2016 — именем Н. П. Юшкина названа улица в городе Сыктывкаре.

Можно перечислить и экспедиционные исследования, которые Н. П. Юшкин проводил в эти же годы:

1956 — работа на серных месторождениях Средней Азии.

1961 — полевые исследования в Большеземельской тундре, на Северном Урале.

1966 — полевые исследования в Вишневых и Ильменских горах.

1971 — полевые исследования на Пай-Хое.

1976 — экспедиция на Новую землю.

1981 — экспедиция на Южный, Средний и Северный Урал.

1986 — полевые исследования в Сысольском бассейне и на Пай-Хое.

1991 — полевые исследования в Испании (Каталония), США (Аппалачи), Приполярном Урале, гряде Чернышева.

2001 — полевые исследования на Пай-Хое, в Португалии, Германии.

2006 — полевые исследования в бассейне рек Сухоны, Северной Двины, на Югорском полуострове.

1. История, философия и методология минералогии

Николай Павлович Юшкин в Записках Минералогического общества

Ю. Б. Марин

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург; marin@minsoc.ru

Мне неоднократно доводилось писать о Николае Павловиче, приветствуя его в дни юбилеев, анализируя вместе с А. М. Асхабовым его научное творчество, вспоминая историю 50-летнего общения с ним как с очень близким мне человеком. И вот теперь, в канун его 80-летия, просматривая некоторые архивные материалы по истории журнала Российского минералогического общества, которому в 2016 году исполняется 150 лет, я снова хочу обратиться к Николаю Павловичу и вспомнить его как автора, рецензента, члена редколлегии «Записок».

В 1960 году Н. П. Юшкин, тогда коллектор Шорсуйской геологоразведочной партии треста «Средазгеохимразведка», студент-заочник, по рекомендации проф. И. И. Шафрановского был принят в члены Всесоюзного минералогического общества, и в конце этого же года появилась его первая статья в Записках (вып. 6, с. 682—690) «О роли флотации в минералообразующих процессах», продолженная серией интересных «серных» публикаций. С 1967 г. начинается сыктывкарский период — публикуются статьи совместно с Б. А. Голдиным и Е. П. Калининым об ортите, микротвердости, новом минерале черновите и вот в 1975 г. крупная знаковая статья «Проблемы типоморфизма минералов». В эти годы проблема типоморфизма активно обсуждалась на серии специальных совещаний, ей были посвящены доклады и статьи таких авторитетных ученых, как А. И. Гинзбург, Е. К. Лазаренко, Н. В. Петровская, Ф. В. Чухров, поэтому статья молодого ученого со своим оригинальным взглядом на проблему вызвала дискуссию среди рецензентов и членов редколлегии, но была напечатана. В конце 1977 года выходит монография «Теория и методы минералогии (избранные проблемы)», поражающая новыми идеями, понятиями, законами, желанием подчеркнуть фундаментальный статус минералогии, и становится ясно, в отечественной минералогии появляется новый лидер.

И Николай Павлович доказывает своё лидерство публикацией программных статей:

1978 — Перспективные направления генетической минералогии (с А. Г. Жабиным);

1979 — Процессы экспериментального кристаллообразования и генетическая минералогия (с А. Г. Жабиным и А. М. Асхабовым);

1980 — Практическое значение онтогении минералов;

1989 — Теоретические основы поисковой минералогии (с Д. П. Григорьевым);

1991 — Оценка и пути повышения престижа советской минералогической школы;

1993 — Новые приложения теории симметрии в минералогии;

2004 — Минеральные факторы здоровья человека: концепция медицинской минералогии.

А кроме них интересные статьи с детальной характеристикой самородного железа, вавеллита, гейлюссита, монтмориллонита, серия статей в разделе «Хроника» с обзором докладов на отечественных и зарубежных совещаниях, статьи в «Истории науки».

Где-то с 1982 года Николай Павлович становится довольно активным рецензентом «Записок», рецензентом аккуратным (возврат всегда в установленные сроки) в отличие от многих, доброжелательным и внимательным, четко формулирующим замечания и пожелания по улучшению статьи, но никогда не навязывающий автору свой стиль изложения. Интересно, что эту свою позицию он неоднократно пояснял, став членом редколлегии (1991), на её заседаниях и в разговорах со мной. А членом редколлегии он был активным, хотя и приезжал на заседания не более двух раз в год. Тем не менее, перед заседанием, на котором он не мог присутствовать, звонил, интересуясь проектом содержания выпуска, высказывался по поводу его структуры, введения новых разделов. Так, именно по его предложению в журнале появились новые разделы: «Пограничные вопросы минералогии» (с 1995 г.), «Минералогия регионов» (с 1999 г.), «Органическая минералогия и биоминералогия» (с 2004 г.),

Д. П. Григорьев, когда-то рекомендовавший ввести Юшкина в состав редколлегии, говорил: «Николай Павлович будет полезен и будет работать». Д. П., как и во многих других случаях, не ошибся.

Дискуссионные вопросы минералогии

Ю. Л. Войтеховский

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

На рубеже веков Н. П. Юшкин оценил состояние дел в российской минералогии следующим образом. «Сейчас, однако, многое в состоянии отечественной минералогии вызывает опасения. Заметно снизился уровень эвристики, прорыв в новое. Перестали кипеть дискуссионные страсти, на минералогических встречах всё меньше молодёжи и больше седых голов. И, к сожалению, заметной становится тенденция «пережёвывания» старых идей. В то же время на международных конференциях, особенно европейских, преобладает молодёжь, и их атмосфера насыщена творчеством. Так было у нас в 1950—1980 гг.» [1]. Или вот ещё. «Если бы надо было провозгласить минералогический лозунг XX столетия, то он был бы чем-то вроде: «Анализ, анализ и ещё раз анализ!» <...> Отдавая предпочтение аналитическому направлению минералогической методологии, мы неоправданно забываем о другой стороне любого научного исследования — синтезе знания. XX век почти не дал работ, в которых минеральный мир был бы показан во всём его единстве и разнообразии» [2]. Если первая фраза выражает общую озабоченность, то вторая определённо указывает нужное направление мысли — синтез, синтез и ещё раз синтез! При этом, «дискутируя с Р. Декартом», заметим, что синтез и анализ, взаимно дополняя друг друга, не равноправны даже в методологии. История всех наук и прочих форм деятельности убеждает в том, что синтез всегда труднее анализа — и в мышлении, и в техническом воплощении. Н. П. Юшкин чётко ощутил нерв времени.

Для обсуждения предлагаются три темы: синтетическое представление о минеральном веществе (что есть объект минералогии?), синтетическое представление о системе минералогии (что есть многообразие минеральных видов?), синтетическое представление о горных породах как сложных минеральных агрегатах (что есть кристаллическая горная порода?). Так как «книга природы написана на языке математики», ответы желательно получить в категориях математики, а не в метафорах филологии.

В отношении объектов минералогии кажется важным иметь строго формулируемую категорию, позволяющую легко тестировать объект на принадлежность к концептуальному полю минералогии. Таковой может (должна?) быть идея порядка. Не следует думать, что она резко сужает поле деятельности минералогии. Различные логические нюансы этой категории — глобальный, локальный, трансляционный, строгий, нестрогий, квазипорядок... — позволяют не столько ограничить список объектов минералогии, сколько всякий раз дать себе строгий отчёт в том, в каком смысле нечто является минеральным объектом. Не запрещены и расширения категории «в угоду минералогии». Так, поликристаллическое вещество можно определить как упорядоченное (в оговоренном далее смысле), если его некоторое свойство (например, гранулометрия) характеризуется устойчивым статистическим спектром.

В отношении системы минералогии автором не раз отмечалось следующее. С бурным развитием физических методов исследования вещества удаётся ускоренными темпами открывать новые минералы, чаще всего «на кончике иглы». Но это радует лишь отчасти, поскольку демонстрирует именно «анализ, анализ и ещё раз анализ». Классификации минералов становятся всё более обширными и детальными. Но классификации — не синтез. По своей логической природе они разделяют многообразие однородных объектов непроходимыми границами. Синтез возможен в рамках других логических конструкций, например, пространств толерантности, упорно не используемыми в естественных науках, в частности, в минералогии.

В отношении горной породы (для определённости — полнокристаллической) перспективна категория пространства. Уже показано, что это пространство с дискретной топологией, пространство толерантности, метрическое (с неевклидовыми метриками), измеримое (с разными мерами), частично упорядоченное (коррелированное)... Средствами математики дано строгое определение петрографической структуры и построена исчерпывающая классификация полнокристаллических горных пород, возможно, не самая лучшая, но показывающая, что это возможно.

Литература

1. Юшкин Н. П. Приоритеты минералогии на пороге XXI века // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 1996. № 5.

2. Юшкин Н. П. Синтез знания — будущее минералогии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 1997. № 7.

Задача Роме-де-Лиля

Ю. Л. Войтеховский

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

Сегодня кристаллический полиэдр рассматривают с точки зрения взаимного расположения граней. Акцент обусловлен законом постоянства углов и гониометрической техникой измерений. Но А. Г. Вернер различал кристаллы по вершинам [2], а Ж. Б. Л. Роме-де-Лиль отдавал должное всем элементам: «Какой-либо кристалл может быть усечённым в своих вершинах, а также вдоль рёбер. <...> Наблюдаются кристаллы, часть которых имеет усечения или на вершинах, или даже и на вершинах, и на рёбрах» [1, с. 13]. Сформулируем «задачу Роме-де-Лиля»: для данного полиэдра найти формы, получаемые усечением вершин или / и рёбер. Далее она решена для усечений вершин закрытых простых форм (з.п.ф.). При этом эквивалентные вершины усекаются одинаково. Это приводит к геометрически дуальным формам, известным в минералогии: комбинация призмы и пинакоида дуальна одноименной бипирамиде, октаэдр дуален кубу и т. д. Примеры обнаруживают в зада-

N₂	Закрытая простая форма		Вершинное усечение				
]	Ромбичес	кая сингония				
1	Тетраэдр ромбический (4)		Тетраэдр ромбический				
2	Бипирамида ромбическая (6)	Три пинакоида				
	Тригонал	ьная и гек	сагональная сингонии				
3	Бипирамида тригональная (3 +	- 2)	Призма тригональная + пинакоид				
4	Ромбоэдр (6 + 2)		Ромбоэдр + пинакоид (тригональная антипризма)				
5	Трапецоэдр тригональный (6 +	- 2)	Трапецоэдр тригональный + пинакоид				
6	Бипирамида дитригональная (6	+ 2)	Призма дитригональная + пинакоид				
7	Скаленоэдр дитригональный (6	+ 2)	Ромбоэдр + пинакоид (усечённая тригональная				
			антипризма, грани — трапеции)				
8	Трапецоэдр гексагональный (12	+ 2)	Трапецоэдр гексагональный + пинакоид				
9	Бипирамида гексагональная (6	+ 2)	Призма гексагональная + пинакоид				
10	Бипирамида дигексагональная (1	2 + 2)	Призма дигексагональная + пинакоид				
	Te	етрагонал	ьная сингония				
11	Тетраэдр тетрагональный (4)	Тетраэдр тетрагональный				
12	Бипирамида тетрагональная (4	+ 2)	Призма тетрагональная + пинакоид				
13	Скаленоэдр тетрагональный (4	+ 2)	Тетраэдр тетрагональный + пинакоид				
14	Трапецоэдр тетрагональный (8	+ 2)	Трапецоэдр тетрагональный + пинакоид				
15	Бипирамида дитетрагональная (8	3 + 2)	Призма дитетрагональная + пинакоид				
		Кубическ	ая сингония				
16	Тетраэдр кубический (4)		Тетраэдр кубический (рис. 1)				
17	Октаэдр (6)	Куб (рис. 2)					
18	Куб (8)	Октаэд	р (m3, 432, m3m) или два тетраэдра (23, 43m) (рис. 3)				
19	Ромбододекаэдр (8 + 6)	Куб+	октаэдр (m3, 432, m3m) или два тетраэдра (23, 43m)				
			(архимедов кубооктаэдр, рис. 4)				
20	Пентагондодекаэдр (12 + 8)	Пента	гондодекаэдр + октаэдр (m3) или два тетраэдра (23)				
			(«икосаэдр» на кристаллах пирита, рис. 5)				
21	Тригонтритетраэдр (4 + 4)	Два т	етраэдра (лавесовский усечённый тетраэдр, рис. 6)				
22	Тетрагонтритетраэдр (6 + 4 + 4)	Куб	+ два тетраэдра (тетраэдр, усечённый по рёбрам и				
			вершинам, грани тетраэдров — тригоны)				
23	Пентагонтритетраэдр (12 + 4 + 4)		Пентагонтритетраэдр + два тетраэдра				
24	Гексатетраэдр (6 + 4 + 4)	Куб	+ два тетраэдра (тетраэдр, усечённый по рёбрам и				
			вершинам, грани тетраэдров — гексагоны)				
25	Тригонтриоктаэдр (8 + 6)		Куб + октаэдр (усечённый куб, рис. 7)				
26	Тетрагонтриоктаэдр (12 + 8 + 6)	Ромбодо	одекаэдр + октаэдр + куб (грани октаэдра — тригоны,				
			остальные — тетрагоны, рис. 8)				
27	Пентагонтриоктаэдр (24 + 8 + 6)		Пентагонтриоктаэдр + октаэдр + куб (рис. 9)				
28	Тетрагексаэдр (8 + 6)	Ку	⁄б + октаэдр (432, m3m) или два тетраэдра (43m)				
			(усечённый октаэдр, рис. 10)				
29	Дидодекаэдр (12 + 8 + 6)		Пентагондодекаэдр + октаэдр + куб				
30	Гексоктаэдр (12 + 8 + 6)		Ромбододекаэдр + октаэдр + куб				
		(1	грани октаэдра — гексагоны, куба — октагоны,				
			ромбододекаэдра — тетрагоны, рис. 11)				

че реальную подоплёку. Построение комбинации п.ф., дуальной к исходной з.п.ф., означает: (1) поиск эквивалентных вершин и их представление в гномостереографической проекции, (2) распознавание дуальной п.ф. в том же виде симметрии (см. таблицу).

Найдено, что все виды симметрии допускают форму, дуальную к з.п.ф. Такие комбинации п.ф. должны быть выделены как особые. В классах 23 и -43m кубу дуальна комбинация двух тетраэдров гемиэдрических форм октаэдра. Тема голо-, геми-, тетарто- и огдоэдрии исчезла из кристалломорфологии. Она связывала п.ф. в пределах сингонии. Между з.п.ф. обнаружены связи иного рода. В тригональной сингонии ромбоэдр и дитригональный скаленоэдр имеют в качестве дуальных различные комбинации ромбоэдра и пинакоида. Для 1-го она выглядит как тригональная антипризма. Для 2-го — она же, срезанная параллельно пинакоиду так, что треугольные грани стали трапециями. В кубической сингонии ромбододекаэдр, тетрагонтритетраэдр, тексатетраэдр, тригонтриоктаэдр и тетрагексаэдр имеют в качестве дуальных форм различные комбинации куба и октаэдра (или двух тетраэдров). Тетрагонтриоктаэдр и гексоктаэдр имеют в качестве дуальных различные комбинации ромбододекаэдра, октаэдра и куба. Отличия между ними состоят в разном развитии п.ф. Одна комбинация получается из другой движениями граней вдоль нормалей. Им соответствуют повороты граней исходных з.п.ф. на рёбрах. Так, грани дитригонального скаленоэдра, попарно сливаясь в параллельном положении, образуют грани ромбоэдра. Продолжение задачи Роме-де-Лиля — перечисление рёберных усечений з.п.ф.

Литература

1. Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии. М.: Высшая школа, 1968. 174 с.

2. Шафрановский И. И. История кристаллографии (с древнейших времён до начала XIX столетия). Л.: Наука, 1978. 297 с.

Имя выпуклого полиэдра

Ю. Л. Войтеховский

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

В [1, 2] перечислены все выпуклые 4- ... 12эдры и простые 13- ... 16-эдры, охарактеризованы порядками групп автоморфизмов (п.г.а.) и точечными группами симметрии (т.г.с.). Установлено: (1) подавляющее большинство (99.5 % для 16-эдров) форм относится к примитивной т.г.с., с ростом п «почти все» п-эдры комбинаторно асимметричны; (2) набором граней и т.г.с. тип полиэдра в общем случае не фиксируется, это ставит задачу именования выпуклого полиэдра, позволяющего по имени восстановить тип. Так как «почти все» они примитивны, речь идёт о независимом (без «а») определении асимметричности.

Рассмотрим рёберный граф тетраэдра (рис. 1). Нумеруем вершины, строим матрицу смежности. Она симметрична, диагональ заполнена нулями. Выпишем верхний треугольник построчно. Полученный код — имя тетраэдра, оно короче в десятичной системе: 111111 \rightarrow 63. По нему тетраэдр восстанавливается однозначно. При большем числе вершин различные нумерации дают различные имена. У 5-акронов 5! = 120 нумераций. Но 4-гранная пирамида имеет т.г.с. 4mm и п.г.а. 8. Поэтому имён 120 : 8 = 15 (рис. 2). У 3-гональной бипирамиды т.г.с. -6m2, п.г.а. 12, число имён 120 : 12 = 10. У п-акрона n! / р имён, где р — п.г.а. (У тетраэдра т.г.с. -43m, п.г.а. 24 и n! / р = 4! / 24 = 1 — одно имя). У примитивных п-акронов (р = 1) число имён равно n! Этот результат выражает асимметричность полиэдра через число вершин и мат-



Рис. 1. Построение имени тетраэдра через матрицу смежности



Рис. 2. 15 имён 4-гранной пирамиды при разных нумерациях вершин

рицу смежности без теоретико-групповых преобразований. Асимметричный полиэдр факториален, симметричный — афакториален. Для 4- ... 7-акронов найдены все их имена. По любому форма восстанавливается однозначно. Для однозначности описания можно взять min или max имя полиэдра. Диапазоны имён для 4- ... 7-акронов: [63], [507, 1022], [7915, 32754], [241483, 2096914] — не перекрываются. Это верно в общем случае: обозначим max имя n-акрона N(n)_{max}, min имя (n+1)-акрона N(n+1)_{min}. Тогда: N(n)_{max} $\leq [10^{n(n-1)/2} - 1]/9 < 10^{n(n-1)/2} < N(n+1)_{min}, ч.т.д.$

Итак, предложенный метод именования выпуклого полиэдра через матрицу смежности рёберного графа показал следующее. 1. Полиэдр восстанавливается по любому имени. 2. Число имён n-акрона равно n! / p, где p — п.г.а. Примитивность полиэдра выражена через число его вершин и процедуру построения матрицы смежности, не требующую явно или неявно теоретико-групповых операций. Асимметричный полиэдр факториален, симметричный — афакториален. 3. Классы n-акронов упорядочиваются на числовой прямой без перекрытий. Упорядочения в классах (при данном n) по min и max именам, а также п.г.а. не согласуются. Это означает лишь, что связи пока не найдены, но они должны быть, так как имя полиэдра определяет его со всеми комбинаторными свойствами.

Автор благодарит к. г.-м. н. Д. Г. Степенщикова за компьютерный расчёт имён 7-акронов.

Литература

1. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. I. 4- ... 12-эдры. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. 833 с.

2. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. II. Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. 828 с.

13

Флюорит Болгарии. Из истории советско-болгарского научного сотрудничества (1980—90 гг.)

Г. А. Маркова, Л. С. Кочева ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *lskocheva@geo.komisc.ru*

На 1980—1990 гг. пришлись плодотворные научные контакты между минералогами СССР и НР Болгарии. Это был настоящий расцвет дружеских взаимоотношений между нашими странами, в том числе в области науки.

Выдающийся минералог академик АН Болгарии Иван Костов на основе данных, опубликованных в своё время Н. П. Юшкиным по исследованию серных месторождений Узбекистана в Шорсу, обратил внимание на закономерную кристалломорфологическую эволюцию минералов и создал один из первых эволюционных рядов минералообразования, которые впоследствии были установлены и на более широком минералогическом поле. Идея «костовских» эволюционных рядов легла в основу заявки на открытие, которое было инициировано болгарскими учёными с привлечением и российских минералогов. В 1983 г. в СССР и Болгарии было зарегистрировано первое в мире в области минералогии открытие «Закономерность пространственно-временного изменения морфологии минеральных индивидов в процессах природного кристаллообразования» (авторы Д. П. Григорьев, Н. З. Евзикова, Б. Зидарова, И. Костов, М. Малеев, Д. А. Минеев, В. А. Попов, И. И. Шафрановский, Н. П. Юшкин).

Одновременно в эти же годы сотрудниками отдела минералогии ИГ Коми НЦ УрО РАН совместно с болгарскими учёными проводились исследования флюорита болгарских месторождений. Болгарская сторона, зная о нашем опыте промышленного освоения флюоритовых месторождений Уральско-Новоземельской провинции, обратилась за необходимыми консультациями и выполнением специальных исследований флюорита на нашей научно-методической базе.

Пробы флюорита болгарских месторождений Палат, Михалково, Устрем, Чипровци изучались различными методами: спектральным, люминесцентными, оптической и ИК-спектроскопией; на государственных заводах (ЛОМО им. В. И. Ленина, «Красный Гигант») проводились технологические испытания, плавка и выращивание искусственных монокристаллов фтористого кальция из болгарского сырья, изучение свойств и характеристик с целью определения пригодности для оптической промышленности. Особое значение имеют редкоземельные элементы, участвующие в изоморфном замещении ионов Ca²⁺ в структуре флюорита и определяющие оптическое пропускание, люминесценцию, радиационную прочность оптических изделий из CaF_2 . Их суммарное содержание в отдельных пробах варьирует от 0,0n до 0,00n %.

В качестве критерия для прогнозирования качества монокристаллов фтористого кальция был использован метод рентгенолюминесценции, и на его основе зарегистрированы изобретения «Способ оценки качества природного флюорита» (Н. П. Юшкин, Г. А. Маркова, Н. В. Волкова, Б. П. Зидарова, М. Н. Малеев. СССР-НРБ. 1985 г.) и «Метод контроля однородности природного флюорита» (Б. П. Зидарова, Н. Г. Зидаров, Г. А. Маркова, Н. П. Юшкин. СССР-НРБ. 1989 г.).

Ведущая роль в проведении совместных с болгарскими минералогами исследований принадлежит Николаю Павловичу Юшкину. Он не только координировал все работы, но и участвовал в проведении экспедиционных работ на флюоритовых месторождениях Болгарии. В 1994 г. за большой вклад в минералогическую науку Болгарии он был избран Почётным членом Болгарского минералогического общества.

В соответствии с Проблемно-тематическим планом двустороннего научного сотрудничества между АН СССР и Болгарской АН на 1986—1990 гг. проводились совместные исследования по теме «Гидротермальные метасоматические процессы» (раздел «Минералого-технологическая оценка кварца и флюорита гидротермально-метасоматических месторождений как сырья для получения высококачественных монокристаллов, оптических стёкол и ювелирных изделий»). Результаты исследований систематически передавались в виде отчётов, методических разработок, информационных записок в ЛОМО, ФИАН СССР, ГОИ им. С. И. Вавилова, СПО «Северкварцсамоцветы».

В 1988 г. за работу «Разработка и применение новых прогнозно-поисковых методов на основе открытия эволюционной закономерности минералообразования» Н. Юшкину, А. Асхабову, Г. Марковой, И. Костову, М. Малееву, Н. Зидарову, Б. Зидаровой была присуждена Премия АН СССР и Болгарской Академии наук.

Непосредственные контакты с болгарскими учёными позволили в короткие сроки выполнить необходимый объём исследований. Важное практическое значение этих работ заключалось в конкретных рекомендациях по рациональному использованию флюорита изученных месторождений для сырьевого обеспечения оптической промышленности НРБ. Фактически были заложены основы для развития этой отрасли промышленности в Болгарии.

Новые данные о профессоре И. А. Преображенском (1878—1956): поиски и находки

П. П. Юхтанов

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; yukhtanov@mail.ru

«Кто умер, но не забыт — тот бессмертен. Тот, кто не дал забыть — сам сделал шаг к бессмертию» Китайский философ VI—V вв. до н. э. Лао Цзы

Академик Н. П. Юшкин — инициатор и главный вдохновитель работ по истории геологических исследований и по увековечиванию памяти геологов, работавших в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН, и геологов других научных и производственных организаций исследовавших территорию Республики Коми. Об этом свидетельствует Вестник Института геологии. С 1995 по 2011 гг. было выпущено двести номеров журнала, в которых опубликовано 509 статей, которые содержали информацию о персоналиях. Кроме того, в этих же журналах содержится 769 поздравлений сотрудникам института — геологам и экономистам, студентам и спирантам, лаборантам и уборщицам по самым различным поводам: юбилеи и рождение детей, получение наград и грантов, защита диссертаций и создание новых семей... [8]. Это был стиль Юшкина: он создал живую подробную историю Института геологии, историю геологической науки в Коми крае не только в событийном выражении, но и в лицах. Многие статьи Вестника были посвящены событиям прошлого и людям, память о которых стала стираться. Николай Павлович сам активно разыскивал и публиковал различные исторические материалы и привлекал к этой работе сотрудников института. Так, именно по его инициативе автор настоящей статьи занялся поиском материалов о профессоре Иване Александровиче Преображенском, сведений о котором было крайне мало.

Минералог, петрограф, литолог профессор И. А. Преображенский в 1942—1944 гг. работал в качестве научного консультанта в Сыктывкаре в Северной Базе АН СССР. А до этого, в конце 30-х гг. побывал с экспедицией ПЕТРИНа (Петрографического института АН СССР) на Северном Урале, где исследовал петрографию и минералогию массива Маньхамбо.

И. А. Преображенский был соратником профессора А. А. Чернова, помогал ему в диагностике и описании минералов Тимана из знаменитого обнажения «Золотой Камень» на р. Печорской Пижме. И А. Преображенский вместе с А. А. Черновым был научным редактором сборников материалов первых двух геологических конференций Коми АССР (1942 и 1944 гг.) и автором монографической работы, опубликованной в первом номере Трудов Северной базы АН СССР, вскоре ставшей Коми филиалом АН СССР.

В книге «Люди науки» [6] — справочном издании о сотрудниках, когда-либо работавших в Институте геологии, не было ни даты его смерти, ни фотографии. Не оказалось фотографии И. А. Преображенского и в личном деле, которое хранится в архиве Коми НЦ. Поиск по справочникам персоналий русских, советских геологов и ученых ничего не дал. Небольшую информацию о нем удалось получить из книги И. Л. Клеопова «Геологический комитет» [2] и из некрологов И.А. Преображенскому [1, 3, 5], опубликованных в Известиях АН СССР и в других периодических изданиях. Но фотографии не было и там. Более подробную информацию и фотографии удалось найти, благодаря сотрудникам отдела истории геологических исследований Геологического музея им. В. И. Вернадского. В картотеке отдела нашлось несколько фотографий И. А. Преображенского, переданных И. И. Гинзбургом, и отзыв о его научной работе. Отзыв написан скорее всего Ф. Ю. Левинсоном-Лессингом, хотя в бумагах его фамилия не указана, в отзыве нет списка работ, а по тексту везде указываются номера публикаций. Предположение о том, что автором «Отзыва» является Ф. Ю. Левинсон-Лессинг сделано по сопоставлению с текстом некролога И. А. Преображенскому, написанному В. П. Петровым [3], в котором есть такая фраза «...как говорит Ф. Ю. Левинсон-Лессинг в своем, сохранившемся в делах института отзыве». Эти материалы не были опубликованы. С разрешения руководства Музея им. В. И. Вернадского они были напечатаны в Вестнике ИГ в 2008 г. [7]. Публикация создала более-менее полное представление о научной деятельности Ивана Александровича, но о его личной жизни не было известно ничего.

Через несколько лет после публикации в Вестнике, в 1915 г. с автором связалась внучка И. А. Преображенского Ольга Леонидовна Грачева. Завязалась оживленная переписка. Оказалось, что дочь Ивана Александровича, Вера Ивановна Преображенская, известный художник (в настоящее время ей 96 лет), составила подробное описание истории семьи Преображенских, частично опубликованное в книге В. И. Ремизовского «Первый состав Дальгеолкома и становление геологического образования на Дальнем Востоке» [4]. Теперь мы знаем, что профессором И.А. Преображенским опубликовано 72 работы, в том числе несколько учебников и монографий, в списке фондовых работ значится 67 наименований. В семейном архиве сохранилось много фотографий разных лет. Жизнь Ивана Александровича и его семьи сложная, нелегкая, в какие-то периоды романтичная, как и эпоха, в которую он жил и работал. Материала достаточно для того, чтобы его биография была достойно представлена в монографической серии «Люди науки Коми научного центра».

Литература

1. Иван Александрович Преображенский // Известия АН АзССР, 1956. № 10.

2. Клеопов И. Л. Геологический комитет 1882— 1929 гг. (История геологии в России) М.: Наука, 1964. 176 с.

3. Петров В. П. Иван Александрович Преображенский // Известия АН СССР. Сер. геол, 1957. № 3. С. 94—95.

4. Ремизовский В. И. Первый состав Дальгеолкома и становление геологического образования на Дальнем Востоке. Владивосток, 1999.

5. Тихомиров В. В., Волкова С. П. Потери науки в 1956 г. // Известия АН СССР. Сер. геол, 1956. № 12. С. 115—116.

6. Фишман М. В. Люди науки. Сыктывкар, 1997. 315 с. (О Преображенском с. 207).

7. Юхтанов П. П. Навечно зачислен в списки Коми научного центра.... (К 130-летию со дня рождения профессора И. А. Преображенского) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2008, №4. С. 26—31.

8. Юхтанов П. П. Двести раз — Вестник / Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011, №8. С. 3—5.

2. Генетическая минералогия Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций Генетико-информационная минералогия

Использование типоморфных особенностей и минального состава гранатов для расчленения и корреляции средненеоплейстоценовых тиллов

Л. Н. Андреичева, М. Н. Буравская, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия andreicheva@geo.komisc.ru

Одна из важнейших палеогеографических задач четвертичной геологии — расчленение отложений и корреляция палеогеографических событий. Перспективным направлением в решении этой актуальной проблемы является комплексное литологическое исследование маркирующих толщ, представленных горизонтами тиллов, и выявление их специфических особенностей, которые определяются формированием разновозрастных тиллов за счет материала различных питающих ледниковых провинций. Это дает возможность использовать их для целей литостратиграфии. Но в последние годы для создания нового поколения четвертичных геологических карт созрела необходимость в обоснованном и достоверном стратиграфическом расчленении и корреляции отложений на основе усовершенствования старых и использования новых методов и подходов в области четвертичной геологии.

Впервые с этой целью нами начато исследование микрозондовым рентгено-спектральным методом (на сканирующем электронном микроскопе JEOL модель JSM-6400) типоморфных особенностей и химического состава гранатов из тиллов. Пока изучено небольшое количество зерен в долинах рек Лаи и Вычегды. В тяжелой фракции печорского (днепровского) и вычегодского (московского) тиллов среднего неоплейстоцена они представлены двумя цветовыми группами. Первая группа включает гранаты оранжевой и светлооранжевой окраски, вторая — розовой и светлорозовой.

В *печорском тилле р. Лаи* первая цветовая группа гранатов — 4 зерна, представлена угловато окатанными прозрачными обломками. Изучение химического состава минералов и их пересчет на минальный состав (табл. 1) позволили установить, что группа состоит из гроссуляр-пироп-альмандина (50 %), а на гроссуляр-спессартин-альмандин и гроссуляр- альмандин-пироп приходится по 25 %. Вторую группу — 10 зерен, в основном формируют остроугольные и угловато окатанные обломки гранатов со стеклянным блеском преимущественно светло-розового цвета. В составе гранатов абсолютно доминирует пироп-альмандин — 90 %, гроссуляр-пироп-альмандин составляет 10 %.

В вычегодском тилле Лаи гранаты, отнесенные к первой цветовой группе — 7 зерен, имеют угло-

вато окатанную форму, прозрачны, с гладкой поверхностью. По минальному составу они подразделяются на 5 разновидностей: пироп-гроссуляральмандин составляет 43 %, по 14 % приходится на гроссуляр-пироп-альмандин, гроссуляр-альмандин-спессартин, гроссуляр-андрадид и альмандин-спессартин. Вторая цветовая группа — 9 зерен, включает остроугольные и угловато окатанные зерна с гладкой поверхностью, на которой иногда наблюдаются сколы, царапины. Редко встречаются зерна с шероховатой матирующей поверхностью. Вторую группу образуют пироп-альмандин (55 %), гроссуляр-пироп-альмандин составляет 32 % и гроссуляр — 13 %.

В тяжелой фракции печорского тилла р. Вычег*ды* гранаты первой группы — 5 зерен, представлены в основном угловато окатанными зернами с неровной поверхностью, единичные из них сохранились в форме кубоидов. По химическому составу (табл. 2) гранаты первой группы представлены тремя разновидностями: поровну (по 40 %) содержится пироп-гроссуляр-альмандина и гроссуляр-пироп-альмандина, 20 % составляет спессартингроссуляр-альмандин. Вторая цветовая группа — 10 зерен, сложена остроугольными обломками с гладкой поверхностью, на которой иногда наблюдаются шероховатости в виде углублений и бугорков. Минералы прозрачны, реже полупрозрачны. Гранаты представлены пироп-альмандином (60 %), 20 % составляют гроссуляр-альмандин-пироп и по 10 % — пироп-гроссуляр-альмандин и гроссуляр-пироп-альмандин.

В вычегодском тилле р. Вычегды гранаты первой цветовой группы — 4 зерна, угловато окатаны. Поверхность гладкая, прозрачная, у единичных зерен — шероховатая. По минальному составу группа состоит из гроссуляр-пироп-альмандина и пироп-гроссуляр-альмандина, содержащихся поровну. Вторая группа — 9 зерен, включает остроугольные и угловато окатанные обломки розовой и светло-розовой окраски. Зерна прозрачные с гладкой поверхностью и стеклянным блеском. Гранаты представлены четырьмя разновидностями: с гроссуляр-пироп-альмандином — 11 %, с гроссуляральмандин-пиропом и пироп-гроссуляр-альмандином составляют по 22 %, с пироп-альмандином — 45 %.

Таблица 1

Химический состав гранатов и результаты их пересчета на минальный состав в тиллах р. Лаи

Uparapag	N⁰		Ко	мпонен	ты, мас	. %	*)Минальный состав, %					
цветовая группа	ана- пиза	MgO	Al_2O_3	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Пи Ма 41	Ал Бе 41	Сп Mn Al	Гр Са А1	Ан Са Бе
	лиза							INIg ₃ rai ₂	103712	1v111 ₃ /11 ₂		$Ca_3 C_2$

					Пече	орский г	оризонт					
Гроссуляр-пироп-альмандины												
БI	11	5,65	22,01	36,00	6,53	1,77	28,06	22,42	54,81	4,10	17,01	1,68
CB%	18	3,83	20,88	35,00	6,54	0,63	33,13	15,65	63,85	1,44	15,83	3,24
ЖН					Гро	оссуляр-	альманд	цин-пирс	п			
pa	6	11,69	22,30	36,54	5,29	0,45	23,75	43,66	42,64	0,85	10,84	2,03
0					Гросс	уляр-сп	ессарти	н-альман	ідин		·	
	17	1,41	21,64	35,6	9,05	13,39	18,91	5,52	37,93	30,34	25,69	0,52
						Пирог	1-альман	ндины				
	1	5,99	21,26	34,41	3,21	0,62	34,49	23,14	63,87	1,37	8,68	3,25
	2	10,15	22,28	35,90	1,32	0,71	29,65	37,50	55,74	1,51	4,99	2,26
	3	9,68	22,23	35,98	1,20	0,32	30,26	38,09	57,83	0,72	2,31	1,06
ая	4	13,18	22,30	36,50	1,46	0,43	26,13	46,13	48,48	1,01	1,80	2,50
OB	5	6,21	22,35	35,21	0,69	0,85	34,71	25,41	70,76	2,01	1,28	0,55
Pos	7	8,35	22,32	35,75	1,17	0,74	31,68	33,16	62,01	1,61	1,90	1,33
—	8	7,04	21,56	34,75	3,23	1,83	31,62	27,52	59,17	4,16	6,24	2,93
	9	/,59	21,15	34,43	1,23	0,84	34,78	29,69	64,69	1,91	0,88	2,85
	10	12,23	22,61	36,66	1,64	0,26	26,61	46,04	48,99	0,52	3,44	1,03
	(0.57	22.21	27.27	1 pc	оссуляр-	-пироп-а	<u>альманди</u>	(H	1.07	14 11	2 (7
	0	8,37	22,21	37,37	5,98	0,80	25,08	33,/5	47,50	1,97	14,11	2,67
Вычегодский горизонт												
					Пир	оп-грос	суляр-а	льманди	ны			
	10	4,32	21,55	35,06	8,10	0,75	30,23	17,01	58,25	1,76	21,68	1,32
	11	2,99	22,02	35,41	7,74	2,17	29,69	12,23	60,07	5,04	21,72	0,95
-	14	3,87	21,47	35,40	7,19	2,73	29,36	15,65	57,18	6,22	18,97	2,00
Bas					Гро	оссуляр-	пироп-	альманди	н			
же	1	6,50	21,62	36,16	6,39	0,54	28,80	26,03	54,72	1,07	15,51	2,67
ан					Гросс	уляр-ал	ьмандиі	н-спессар	отин			
Op	6	1,40	20,13	35,65	4,61	25,61	12,63	5,74	22,12	58,78	10,05	3,32
						Гроссу	ляр-анд	црадит				
	7	0,45	10,40	37,70	30,97	0,80	19,84	1,81	4,99	8,78	34,27	50,17
						Альман,	цин-спе	ссартин				
	19	1,14	22,03	36,12	1,73	22,02	16,97	4,93	36,45	53,35	5,28	0,00
		1.00		24.06	1.1.6	Пирог	I-альман	ндины	51 45	2.00		
	2	4,89	21,21	34,06	1,16	1,69	37,00	19,51	71,45	3,88	3,06	2,11
	3	7,93	22,74	35,73	2,48	0,67	30,47	31,28	60,38	1,42	6,65	0,28
	5	10,16	22,11	35,95	1,69	0,39	29,72	39,13	55,31	0,87	3,40	1,31
ая	7	8,71	21,56	34,90	1,10	0,69	33,05	33,85	61,64	1,39	1,31	1,82
30B	9	7,43	21,84	35,64	2,25	0,46	32,40	29,75	62,73	1,08	4,74	1,72
Poc	1	4.12	00.40	25.00	I po	ссуляр-	пироп-а	льманди	НЫ	5.20	10.05	0.50
		4,15	22,48	35,99	0,33	2,23	28,83	10,90	52,01	5,30	18,25	0,56
	0	/,1/	22,08	30,21	0,3/	0,81	2/,3/	27,99	52,29	1,/0	15,38	$\frac{2,38}{1,0}$
	10	4,05	21,98	30,40	5,39	1,20 	30,68	1/,13	02,97	3,03	15,20	1,69
	0	0.55	10.00	20 04	22.02			p 2.01	6.20	1 10	Q4 01	5 5 4
	ð	0,33	19,98	30,90	55,05	0,49	/,01	2,01	0,38	1,18	04,91	3,34

*)Минальный состав: Пи — пироп, Ал — альмандин, Сп — спессартин, Гр — гроссуляр, Ан — андрадит.

Таблица 2

Химический состав гранатов и результаты их пересчета на мина	нальный состав в тиллах р. Вычегды
--	------------------------------------

Uparapag	N⁰		Ko	мпонен	ты, мас	. %		* ⁾ Минальный состав, %					
цветовая	ана-	MaO	A1 O	80	CaO	MnO	E ₂ O	Пи	Ал	Сп	Гр	Ан	
rpynna	лиза	MgO	AI_2O_3	3102	CaU	MIIO	$\Gamma e_2 O_3$	Mg_3Al_2	Fe_3Al_2	Mn_3Al_2	Ca_3Al_2	Ca_3Fe_2	

					Печ	орский	горизон	Г						
					Пи	роп-гро	ссуляр-	альманди	ины					
_	3	4,43	21,26	34,95	8,01	2,38	28,96	17,52	54,41	5,37	19,58	3,11		
339	6	3,36	21,87	35,44	11,52	0,51	27,29	13,27	52,83	1,22	30,31	2,35		
же					Гро	ссуляр-	пироп-	альманди	ИНЫ					
aHD	2	5,68	21,82	35,53	5,68	0,49	30,79	22,77	59,79	1,07	13,43	2,94		
Op	7	4,68	21,29	34,94	7,36	0,71	31	18,59	58,95	1,58	17,19	3,68		
-	Спессартин-гроссуляр-альмандин													
	19	0,44	20,96	36,19	12,65	8,12	21,65	1,79	41,79	18,93	33,75	3,75		
						Пиро	п-альма	ндины						
	1	10,99	22,20	36,09	1,71	0,56	28,49	41,28	52,79	1,26	2,30	2,38		
	2	11,20	22,31	35,46	1,36	0,45	29,23	41,90	53,39	1,00	1,71	2,02		
	3	4,06	21,57	34,66	1,49	3,54	34,69	16,69	70,55	8,39	2,16	2,22		
	5	11,64	22,39	35,83	1,09	0,43	28,61	43,75	52,50	0,91	0,97	1,87		
Бf	9	11,83	22,34	35,8	1,57	0,44	28,02	43,92	50,84	1,015	1,435	2,79		
OB	10	5,13	20,75	32,93	0,96	1,51	38,73	20,42	73,36	3,46	0,17	2,6		
03					Гро	ссуляр-	альман,	дин-пирс	ЛЫ					
Щ	7	17,69	23,40	38,67	5,41	0,30	14,55	61,28	24,59	0,65	12,00	1,49		
	8	11,86	22,52	36,24	7,81	0,36	20,93	42,73	36,51	0,66	17,91	2,21		
					Гр	оссуляр	-пироп	-альманд	ИН					
	6	9,83	22,14	36,25	6,07	0,68	25,02	36,95	45,42	1,36	13,73	2,54		
						проп-гр	оссуляр	-альманд	ИН					
	11	4,43	21,65	35,19	7,95	1,47	29,32	17,51	56,56	3,33	20,51	2,10		
					Выче	годский	і горизоі	HT						
					Гро	ссуляр-	-пироп-	альманди	ИНЫ					
ая	1	7.01	21.47	35.76	8.65	0.38	26.74	26.98	48,46	0.69	18.73	5.16		
KeF	4	4,99	21,54	35,01	7,14	0,76	30,57	19,78	58,38	1,57	17,14	3,14		
KHI			1 2		Пи	роп-гро	ссуляр-	альманди	ины	,	, ,)		
зdС	2	4,16	22,10	35,83	9,64	1,45	26,84	16,4	52,73	3,36	25,96	1,57		
0	3	5,09	22,22	35,93	9,93	0,69	26,16	20,02	50,54	1,57	26,31	1,57		
						Пиро	п-альма	ндины						
	1	7,06	21,33	35,47	0,85	0,61	34,7	28,79	67,39	1,46	-	2,37		
	3	3,91	22,69	36,54	2,11	2,31	32,45	16,99	70,66	5,79	6,56	-		
	4	7,26	22,0	35,76	3,95	0,89	30,15	28,51	58,28	1,94	9,41	1,86		
	7	10,4	21,84	36,06	0,93	0,33	30,45	40,42	56,42	0,71	0,35	2,11		
ая		·			Грс	ссуляр-	альман,	дин-пиро	ЛЫ	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
30B	2	11,13	22,62	37,53	8,18	0,5	20,04	41,34	35,92	1,03	19,68	2,05		
Poć	10	12,5	23,16	37,13	7,24	0,42	19,57	45,09	35,03	0,99	18,14	0,76		
				. ,	Гр	оссуляр	-пироп	-альманд	ин	<i>,</i>				
	8	8,5	22,11	35,86	6,83	0,28	26,44	32,22	48,67	0,52	16,04	2,55		
					Пи	роп-гро	ссуляр-	альманди	1НЫ					
	5	2,87	21,67	35,23	8,26	3,82	28,15	11,51	55,98	8,65	22,3	1,58		
	6	4,1	21,81	35,27	7,8	1,0	30,03	16,5	59,04	2,13	20,21	2,13		

*)Минальный состав: Пи — пироп, Ал — альмандин, Сп — спессартин, Гр — гроссуляр, Ан — андрадит.

Таким образом, в настоящее время выявлены некоторые площадные и возрастные особенности гранатов, внешне одинаковых по цвету и размерам зерен, сводящиеся к различиям их компонентного и минального составов в печорском и вычегодском горизонтах, и связанных, скорее всего, с разными питающими ледниковыми провинциями во время их формирования: в печорское время с Пайхой-Уральско-Новоземельской, в вычегодское — с Фенноскандинавской. В долине р. Лаи по химическому составу в обоих тиллах наибольший процент гранатов составляют пиропальмандин и гроссуляр-пироп-альмандин, тогда как в вычегодском горизонте, кроме того, отмечены зерна гроссуляр-андрадида, альмандин-спессартина и гроссуляра. С целью выявления типоморфных особенностей минералов-индикаторов тиллов планируется продолжить их изучение, как в долинах других рек, так и в коренных породах питающих ледниковых провинций.

Сульфостаннаты меди, железа и селениды серебра в рудах Широкинского рудно-россыпного узла (Восточная Якутия)

Г. С. Анисимова ИГАБМ СО РАН, Якутск

Широкинский рудно-россыпной узел (ШРРУ) расположен на границе Сеттедабанской и Аллах-Юньской зон и занимает междуречье Силур-Суох, правых притоков ручья Аллах-Юнь. Вмещающий комплекс узла представлен карбонатными и вулканогенно-осадочными породами PZ_{1-2} , прорванными редкими дайками диабазов (D), а также терригенными отложениями C_{1-2} . Имеют место единичные выходы габбро-долеритов и ультракалиевых сиенитов. На основании многолетнего изучения в пределах узла выделяется благороднометальное оруденение с разнообразными типами минерализации: Fe-Pb-Zn-As-Sb (полисульфидный); Au-Ag-Cu (медно-порфировый); Au-Sn-Bi-Te (редкометальный); Au-Ag (золото-серебряный) [2].

В свете последних изучений минералогия ШРРУ пополнилась новыми сульфостаннатами меди и железа, селенидами серебра и Se-Cu-содержащим галенитом. Ранее были описаны сульфостаннаты и ванадаты, представленные микровключениями Zn-некрасовита, кестерита, Zn-колусита, карелианита, и висмирновита в сфалерите [1, 3], Те-содержащий канфильдит в галените [4]. Микроансамбль из моусонита, станноидита, науманнита и Se-Cu-содержащего галенита обнаружен в борните (см. рисунок).

Моусонит в тесном срастании со станноидитом и науманнитом образует включение в Ag-содержащем борните. Состав минерала соответствует теоретическому (см. таблицу).



Включение микроансамбля моусонита, станноидита, науманнита и Se-содержащего галенита в борните. Снято в ИГАБМ СО РАН на растровом электронном микроскопе фирмы Jeol «JSM-6480LV» (аналитик С. К. Попова)

			•	1		, ,			
Минерал	Cu	Zn	Fe	Se	Ag	Sn	Pb	S	Сумма
Моусонит	44,58		12,49			14,63		28,30	100,01
Станноидит	38,81	4,27	9,31			19,65		28,74	100,78
Se-Cu-галенит	5,21			5,41			77,42	12,01	100,05
Науманнит				26,17	72,33				98,50
Борнит	54,17		12,93		2,11			30,13	99,34

Химический состав сульфостаннатов и селенидов ШРРУ

Примечание Анализы выполнены в ИГАБМ СО РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV с энергетическим спектрометром фирмы OXFORD. Аналитик Попова С.К.

Характерной особенностью станноидита описываемого узла является наличие в его составе примеси Zn (4,27%). Этим он близок к минералу, описанному из Хинганского месторождения олова [6]. Здесь уместно отметить, что типоморфной особенностью некрасовита и колусита ШРРУ в отличие от известных минералов группы колусита, так и от идеального некрасовита и колусита является значительная концентрация Zn, отсутствие Fe, Sb и As [2]. Также в пределах узла высокой цинкистостью отличается блеклая руда [5]. Науманнит образует вытянутые выделения с галенитом, отличительной особенностью которого является присутствие примесей Se (5,41%) и Cu (5,21%). В составе минерала-хозяина — борнита отмечается незначительная концентрация (2,11%) Ад.

Работа выполнена в рамках плана НИР ИГАБМ СО РАН на 2014—2016 гг.

Литература

1. *Анисимова Г. С.* Микроминералогия Широкинского золоторудного узла (Сетте-Дабан, Якутия) // Отечественная геология. 2003. № 6. С. 20–23. 2. Анисимова Г. С. Минералого-геохимические особенности комплексного благороднометального оруденения в пограничной части Аллах-Юньской и Сетте-Дабанской металлогенических зон // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Материалы всероссийской научно-практической конференции. Якутск. 2012. Т. 1. С. 17—21.

3. Анисимова Г. С., Заякина Н. В., Кондратьева Л. А., Попова С. К. Цинкистый некрасовит — минерал из группы колусита // ЗВМО. 2002. № 6. С. 65—69.

4. Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А. Нестехиометричность состава серебряных минералов золоторудных месторождений Восточной Якутии // Мат. III Всеросс. Научно-практ. конф.»Минерагения Северо-Восточной Азии», Улан-Удэ, 2012. С. 5—8.

5. Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А., Попова С. К. Состав блеклых руд — отражение минеральной зональности // Матер. XI съезда РМО «Современная минералогия: от теории к практике». Санкт-Петербург, 2010.

6. Коростелев П. Г., Семеняк Б. И., Демашов С. Б. и др. Некоторые особенности вещественного состава руд месторождений олова Хингано-Олойского района // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток, Дальнаука, 2000. 276 с.

Минеральные индикаторы газофлюидных проявлений в нижневизейской терригенной толще на севере Урала

А. И. Антошкина, Н. Н. Рябинкина

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; nnryabinkina@gmail.com

В турнейско-визейской глинистой толще на р. Кожым А. А. Чумаков в конце 1940-х гг. выявил и описал разнообразные по форме и строению сидеритовые конкреции и конкрециеобразные пласты, а сама толща была определена как рудоносная. Исходные минеральные фазы глинистой фракции — это в значительной степени измененные иллит, каолинит и хлорит, присутствующие в относительно небольшом количестве обогащены Sr, Ba, Ti [4]. В самих конкрециях выявлены бактериоморфные структуры, обилие микрокристаллического кремнезема и нано-микрофрамбоидов пиритов (<1-5 µm), различающихся по форме, размеру и по ориентировке кристаллитов внутри них. Мелкие микрофрамбоиды присутствуют в пустотах, оставшихся после выпадения крупных (до 10 µm) идиоморфных кристаллов — возможных индивидов более поздних стадий формирования бактериальных микрофрамбоидов. В сидеритовых бактериолитах выявлено многообразие минерального мира, не характерного для этой толщи в западных разрезах Европейской платформы. Наряду с сидеритом, кварцем, пиритом, марказитом, гематитом, флюоритом, цирконом, рутилом, апатитом, слюдами (калиевые) и глинистыми (каолинит, иллит, хлорит) минералами в бактериолитах присутствует специфическая ассоциация сульфидов, сульфоселенидов и теллуридов, барит (с изоморфной примесью Zn и Ni), а также халькопирит, сфалерит, редко пирротин [1, 2]. В качестве примесей в сфалерите присутствуют Cu, Ni, Cr, Ti, V, Ag. Минеральный состав основной массы аргиллитов и глин представлен каолинитом (50-80 %), иллитом (15-29 %) и аутигенным хлоритом (5-21 %). Полученные данные позволили определить формирование сидеритовых бактриолитов на стадии сингенеза/раннего диагенеза в бассейне с нормально-морской фауной, проявлением газовофлюидных высачиваний в придонном осадке из переотложенных продуктов кор выветривания, что способствовало локальному распреснению, сероводородному заражению, интенсивному развитию бактериальных сообществ и присутствию специфических минеральных ассоциаций, не характерных для нормально-осадочных пород. Размещение современных восходящих разгрузок показывает их локализацию в пределах современных рифтогенных, активизированных пассивных окраин и коллизионных поясов и избирательную связь с ними разных типов биохемогенных руд, а наличие в осадочных разрезах синседиментационных конкреций и аномалий может служить показателем участия в их генезисе инъекционных палеовоздействий [3].

Минеральный состав аргиллитов и глинистого цемента песчаников нижневизейской терригенной толщи на территории Европейской платформы практически одинаков и состоит преимущественно из иллита и каолинита, лишь в уральских разрезах, фрагментарно обнажающихся по рекам Подчерем, Варканьёль, Кыртаёль, В. Сочь, установлено присутствие в них пирофиллита и хлорита до 30%, а в разрезе р. Подчерем и смешанослойных иллит/пирофиллита и хлорит/пирофиллита и ярозита, образовавшегося при разрушении Fe-содержащих фаз [7]. В отдельных порах алевролита отмечено присутствие самородного железа и пленок оксида титана. Согласно [9, 10], пирофиллит образуется в вулканогенно-осадочных толщах под действием гидротермальных флюидов, связанных с близко расположенными интрузиями, либо при преобразовании пород на уровне поздний диагенез-катагенез. В рассматриваемом районе девонские и силурийские отложения прорваны дайками диабазов и долеритов, в том числе и позднедевонско-раннекаменноугольного возраста (328+15 млн лет), что не исключает попадание в осадок сингенетичного вулканогенного материала. Породы нижнего карбона уральских разрезов преобразованы до градации МК₂, что не исключает метаморфический генезис пирофиллита. Однако, в разрезах р. Подчерем вниз по течению пирофиллита в глинистой фракции не обнаружено, что позволяет говорить о присутствии вулканического материала в первичном осадке. Приуроченность пирофиллита к кварцитоподобным песчаным горизонтам говорит о том, что кварцитоподобный облик песчаники приобрели скорее всего за счет дополнительного окварцевания пород под действием гидротерм [6]. Наличие значительного количества органического вещества в отложениях могло опосредованно способствовать образованию и стабильности пирофиллита, контролируя содержание щелочных элементов в породе или окислительно-восстановительное состояние среды [7].

По данным В. Н. Пучкова [5], в позднем силуре-раннем девоне, в связи с образованием островодужной системы, развивается стадия погружения, переросшая в позднедевонскую-ранне- и среднекаменноугольные эпохи в активную субдукционную стадию. Проявление пирокластической минеральной ассоциации в разрезе нижнего визе позволяет говорить о вулканической активности на данной территории в раннем визе.

Исследования проводились при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проектов № № 15-18-5-47, 15-18-5-50 и 15-18-5-21.

Литература

1. Антошкина А. И., Рябинкина Н. Н. Сидериты как продукт бактериальной деструкции глинистых осад-ков (на примере нижнего карбона Приполярного Урала) // Мат-лы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию Л. Б. Рухина, Т. II. СПб.: СПбГУ, 2012. С. 206—208.

2. Антошкина А. И., Рябинкина Н. Н. Роль газофлюидных высачиваний в формированиии нижневизейских сидеритовых конкреций на Приполярном Урале // Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы. Мат-лы Всерос. совещ. 6—9 октября 2015 г., Иркутск. Иркутск: Ин-т земной коры СО РАН. 2015. С. 29—31.

3. Беленицкая Г. А. Флюидное направление литологии: состояние, объекты, задачи // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. 2011. Т. 153. Кн. 4. С. 97—113.

4. Геохимия опорных разрезов нижнего карбона и перми на р. Кожым / Я. Э. Юдович, Т. В. Майдль, Г. И. Андреев и др. // Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979. С. 3—36. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР; вып. 28).

5. Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: Дизайн ПолиграфСервис, 2010. 280 с.

6. Рябинкина Н. Н. Условия формирования и перспективы нефтегазоносности визейского терригенного комплекса Печорского бассейна. Екатеринбург:УрО РАН, 2006. 104 с.

7. Рябинкина Н. Н., Симакова Ю. С. Минеральные индикаторы палеовулканизма в терригенных разрезах нижнего карбона на севере Предуральского прогиба // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар, 2009. Сб. № 7. С. 59—70. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. Центра УрО Российской АН. Вып. 124).

8. Юдин В. В. Орогенез севера Урала и Пай-Хоя. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 278 с.

9. Berrada S. H., Belkabir A. and Marcoux E. Pyrophyllite-Zunyite-Diaspore Mineralization at Chouichiat, Anti-Atlas, Morocco // The Canadian Mineralogist. 2009. V. 47. no. 2. P. 441–456.

10. Dong H., Peacor D. R., Merriman R. J., and Kemp S. J. Brinrobertsite: a new R1 interstratified pyrophyllite/ smectite-like clay mineral: characterization and geological origin // Mineralogical Magazine. 2002. V. 66. no. 4. P. 605– 617.

Структурирование минералов и пород

В. А. Баранов

ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск; baranov-va@rambler.ru

В 1989 г на Всесоюзном минералогическом семинаре «Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры» в Сыктывкаре я познакомился с замечательным ученым — Н. П. Юшкиным. В память о нем, кратко изложу основные результаты своих работ за прошедшее время, направленные, в общем, на изучение структурирования вещества всех систем. Последние три слова позаимствованы у В. И. Вернадского [1] и достаточно полно отражают окружающую нас материю в её единстве и многообразии. В середине 80-х годов прошлого века мне удалось установить и описать новое явление — формирование квазикристаллов в веществах разных систем. В минералах, горных породах, минералоидах и искусственных веществах были обнаружены частицы с правильными геометрическими формами, независимо от того кристаллическим или аморфным было вещество. Первые результаты были получены с использованием электронного микроскопа, собранного в г. Сумы. Удивительным было подобие размеров этих параллелепипеидальных (в основном) форм, несмотря на существенное различие в прочности углей, кварца, янтаря, стекла, клея и других веществ. Позже подобные частицы были установлены на оптическом уровне, достаточно часто они формируются в организме человека, в виде конкрементов геометрически правильных форм; при формировании шелушек во время отделения частиц от стенок скважин при температурном воздействии на них для плазменного расширения в Кривбассе; при выбросе песчаников в угольных шахтах Донбасса, также образуется шелушка, имеющая геометрические формы. В результате последующих исследований стало понятно, что частицы правильных геометрических форм на микроуровне, отдельность на оптическом и макроуровне, блочность на макро- и мегауровне — это составляющие одного процесса, представляющего собой изменение структуры вещества и его свойств, при изменении условий, названного структурированием. Указанный процесс является, в частности, своеобразным переходным или промежуточным звеном между крайними формами — аморфным и кристаллическим состоянием вещества: частицы с геометрически правильными формами, отдельность, блочность, отрицательные или негативные кристаллы, фуллерены — названы одним общим термином — квазикристаллы. Формирование квазикристаллов отражает своеобразный «сброс» энергии, в результате чего уменьшается энтропия вещества. Указанное явление используется на практике для определения выбросоопасности углей и пород, выделения нарушенных зон в породах различного генезиса, исследований трещиноватости и подобных процессов, оно описано в публикациях и патентах [2—3 и др.].

В 1984 г. физик Д. Шехтман сообщил о получении кристаллоподобного сплава, структурные формы которого он назвал квазикристаллами. Здесь возникают вопросы, поскольку ещё раньше советские физики, исследовавшие быстроохлажденные сплавы называли их структурные единицы кристаллитами (И. В. Салли, 1958—1972 гг). Кристаллиты — зародыши кристаллов, развиты в вулканических породах и известны геологам, по меньшей мере, с XIX века [1]. Они имеют несовершенную кристаллическую форму и специфические свойства, в частности, термостойкость, что и было использовано. Почему Д. Шехтман назвал кристаллиты (кристаллы) — квазикристаллами (некристаллами) — остается непонятным.

Много времени уделялось исследованиям структурирования кварца на разных подстадиях катагенеза. Количество, качество, форма и содержание включений позволили разработать ряд методов определения подстадий катагенеза без использования органики, определения палеотемператур формирования углей и вмещающих пород. Последняя разработка дала возможность установить ступенчатый характер формирования углей разных марок с температурной ступенькой в 20 °C. В кварцевых зернах песчаников Донбасса выделены и описаны все известные ранее виды микродеформаций и два новых вида — таблитчатый кварц и трансляционные полосы скольжения.

Указанные микродеформации формируются под действием литостатических и тектонических (в основном) воздействий, что приводит к образованию изотропных и анизотропных зон напряжений в горных породах, индуцирующих, при определенных условиях динамические и газодинамические явления на горных предприятиях. Надежность и достоверность прогноза горно-геологических условий в разных породах и на разных палеоглубинах зависит от привлечения полученных результатов и разработанных методик.

Литература

1. Вернадский В. И. Кристаллография. Избранные труды. М.: Наука, 1988. 344 с.

2. Баранов В. А. Структурные преобразования песчаников Донбасса и прогноз их выбросоопасности / Автореф. дис... д-ра. геол. наук: 04.00.16 / НГА Украины, Днепропетровск, 2000. 36 с.

3. Баранов В. А. Прогноз выбросоопасности горных пород и нарушенных зон в углях Донбасса // Горный журнал, 2009. № 4. С. 57—59.

4. Баранов В. А. Микродеформации кварца карбоновых песчаников Донбасса // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2014. №12. С.75—86. DOI: 10.15593/2224—9923/ 2014.12.9.

Влияние дисперсности оксидов и гидроксидов Al на образование минеральных ассоциаций в корах выветривания и осадочных бокситах

Н. М. Боева¹, А. Д. Слукин¹, Е. А. Жегалло², Л. В. Зайцева²

¹ИГЕМ РАН, Москва; *boeva@igem.ru* ²ПИН РАН Москва; *ezheg@paleo.ru*

Названная тема статьи освещается по результатам электронно-микроскопического, термического, рентгеновского, микрозондового, химического и других методов анализа десятков образцов месторождений осадочных бокситов (ОБ) и латеритных кор выветривания (ЛКВ) Сибири, Курской магнитной аномалии (КМА), Индии, Гвинеи, Бразилии и Монголии. ЛКВ и ОБ обладают наибольшей степенью дисперсности слагающих их минералов и являются крупнейшими концентраторами нано- и микроразмерных частиц. Будучи поверхностными образованиями, они перманентно подвержены воздействию ежегодных сезонных дождей и биоты. Поэтому они постоянно изменяются под влиянием механических, биомеханических и биогеохимических факторов. Бокситы образуются при латеритизации любых алюмосиликатных пород, но и минеральные ассоциации на кварцсодержащих и бескварцевых породах могут существенно отличаться. Алюмосиликаты последовательно превращаются в псевдоморфозы глинистых минералов: аллофан, монтмориллонит и/или галлуазит, каолинит и затем в гидроксиды Al (см. рисунок, а). Кварц способен растворяться полностью, и на его месте возникают пустые пространства, обеспечивающие свободную фильтрацию вод, поступление кислорода и формирование высокопористых красноцветных гиббситовых бокситов. Во влажные сезоны мощные монтмориллонитовые зоны разбухают и препятствуют фильтрации вод и



Псевдоморфоза гиббсита по плагиоклазу, ЛКВ. Чадобецкое поднятие, Сибирь (а); Гиббсит в каверне ЛКВ, Орисса, Индия (б); нордстрандит на расщеплённых кристаллах гиббсита, Майгунна, Сибирь (в); Гиббсит — разноразмерные кристаллы, образовавшиеся на/ из биоминеральной плёнки. Панчпатмали, Индия (г); кварц, облечённый щёткой кристаллов гиббсита, Плато Падувар, Индия (д); Гиббсит, образовавшийся из перекристаллизованных продуктов пищеварительного тракта в ходе роющего организма в ЛКВ, Центральное, Чадобецкое поднятие, Сибирь (е)

поступлению кислорода. В них и в вышележащих зонах возникают временные восстановительные обстановки, в которых Fe^{3+} переходит в Fe^{2+} , растворяется, почти полностью выносится, и формируются парадоксально белые каолины и гиббситбёмитовые бокситы. Бокситы сложены кристаллическими зёрнами гиббсита; в порах и кавернах находятся друзы полисинтетических сдвойникованных призматических и пирамидальных кристаллов гиббсита (см. рисунок, б). Самая верхняя 100 см часть бокситов отличается наибольшим разнообразием форм нахождения Al и их размеров (см. рисунок, в). В этой зоне субстрат полностью перерыт микро-, мезо- и макроорганизмами, не оставившими в целости ни одного кристалла гиббсита. При этом весь матрикс и ходы роющих организмов были пронизаны их слизью, которая явилась активным биохимическим реагентом, способствовавшим растворению гиббсита и его перекристаллизации. Она превращалась в биоминеральные плёнки, а затем в скрыто-, микро- и яснокристаллические выделения гиббсита (см. рисунок, г). Установлено, что биоплёнки особенно тяготеют к кварцу. Они облекают каждое его зерно, некоторые зёрна, по мере растворения, — многократно, и создают сфероподобные щётки из одномерных таблитчатых кристаллов гиббсита (см. рисунок, д).

В ходах роющих организмов размолотый матрикс, пропущенный через пищеварительный тракт, превратился в протяжённые друзы одномерных совершенных кристаллов гиббсита (см. рисунок, е) [1]. Идиоморфные кристаллы бёмита в изобилии распространены в раннекаменноугольных ЛКВ КМА и спорадически в эоценовых ОБ штата Джамму и Кашмир в Индии [2]. Установлено, что диаспор и корунд включают изоморфную примесь хрома, яснокристаллический гиббсит отличается химической чистотой, но может включать иглы рутила. Скрытокристаллические гиббсит и бёмит сорбируют ряд химических элементов: Ti, Cu, Mg, U, Th, Р и являются для них геохимическим барьером.

Литература

1. Слукин А. Д., Бортников Н. С., Жегалло Е. А., Жухлистов А. Д., Боева Н. М. Гиббсит и каолинит в зоне биологической педотурбации латеритного профиля: разные судьбы (на примере месторождений Сибири, Индии, Гвинеи и Бразилии) // ДАН, 2014. 458. № 5. С. 572—577.

2. Бортников Н. С., Слукин А. Д., Боева Н. М., Жегалло Е. А. Бемит-диаспоровые бокситы провинции Джамму, Индия, как продукты переотложения латеритных кор выветривания различных горных пород // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2014. № 2. С. 23–31.

Минералогия марганценосных метаосадков севера Урала

А. И. Брусницын¹, Е. В. Старикова², М. В. Игнатова¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург; *brusspb@yandex.ru*, ²ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург; *starsbp@mail.ru*

В палеозойский осадочных толщах севера Урала и Пай-Хоя известно несколько небольших по запасам стратиформных месторождений марганца [1-4]. Они рассматриваются как осадочные и/или гидротермально-осадочных залежи, преобразованные процессами регионального метаморфизма и позднее гипергенеза. РТ-параметры метаморфизма соответствуют пренит-пумпеллиитовой или зеленосланцевой фаций. В этих условиях марганцевые породы еще сохраняются реликты осадочного протолита, но вместе с тем в них уже происходит кристаллизация типично метаморфогенных минералов. Изучение таких «переходных» пород дает хорошую возможность проследить изменения фазового состава марганцевоносных отложений при повышении температуры и давления, то есть, при переходе от осадочной породы к метаморфической. Подобные генетические реконструкции выполнены нами на примере десяти месторождений региона: Карского-1, Карского-2, Нижнесиловского, Сибирчатаяхинского, Хэйяхинского, Силоваяхинского, Надейяхинского-1, Надейяхинского-2, Собского, Парнокского.

В составе неизменных гипергенными процессами марганцевых пород этих объектов установлено 75 минералов: серебро, акантит, алабандин, галенит, клаусталит, алтаит, сфалерит, пирротин, миллерит, никелин, халькопирит, кобальтпентландит, зиггенит (?), пирит, герсдорфит, кобальтин, алексит (?), айкинит (?), кварц, рутил, гематит, ильменит, пирофанит, гаусманнит, якобсит, магнетит, пирохроит, тефроит, сонолит, аллеганит, риббеит, циркон, спессартин, титанит, гагеит, цоизит, алланит-Се (?), манганаксинит, родонит, пироксмангит, актинолит, гриналит, кариопилит, фриделит, бементит, келлиит, мусковит, флогопит, биотит, уонезит (?), пеннантит, клинохлор, шамозит, стилыпномелан, парсеттенсит, кумбсит, зусманит, неотокит, ортоклаз, альбит, цельзиан, **кальцит, родохрозит, сидерит**, кутнагорит, доломит, анкерит, калькинсит-Се (?), барит, апатит, монацит, ксенотим, деклуазит (?), бисмоклит (?), суссексит (*примечание:* жирным шрифтом выделены наиболее распространенные минералы, знак вопроса поставлен у минералов, диагностика которых нуждается в уточнении).

Изучение пространственно-возрастных взаимоотношений между минералами позволяет сделать следующие выводы:

1) Наблюдаемое разнообразие минеральных ассоциаций обусловлено не столько вариациями *PT*-параметров метаморфизма, сколько различиями в составе исходного субстрата, которые закладывались еще на стадиях седиментации и диагенеза осадка.

2) Образование карбонатов и силикатов Mn²⁺ происходит в восстановительных условиях на месте осадков, содержащих ОВ. При этом, высокие концентрации углекислоты в поровом растворе способствуют кристаллизации родохрозита и сидерита, а умеренные и низкие — силикатов.

3) Марганец в исходном осадке мог накапливаться не только в оксидной, но и в силикатной форме (Mn—Si гель, стекло и т. п.). В дальнейшем по мере роста *PT*-параметров Mn—Si фаза трансформировалась на стадии диагенеза в неотокит, затем по неотокиту развивался кариопилит, а далее за счет реакций с участием кариопилита кристаллизовался пироксмангит, родонит, тефроит, и другие силикаты. 4) За счет трансформации Mn-Si протолита кристаллизация силикатов марганца возможна уже при $T \approx 200-300$ °C.

5) В метаморфизованных марганцевых отложениях целесообразно выделять низкотемпературную кариопилитовую и высокотемпературную фации. *РТ*–границы первой из них соответствуют цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фациям, второй — зеленосланцевой и более глубоким фациям.

6) Необходимый для кристаллизации силикатов Mn—Si протолит, вероятнее всего, образуется в местах смешения гидротермальных растворов с холодной морской водой. Если это так, то высокие концентрации и большое видовое разнообразие в слабометаморфизованных породах силикатов марганца служит косвенным свидетельством гидротермально-осадочного генезиса исходных металлоносных отложений.

Исследования поддержаны РФФИ (проект 16-05-00227).

Литература

1. Брусницын А. И. Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПбГУ: Институт наук о Земле, 2015. 116 с.

2. Старикова Е. В. Фаменская марганцевоносная формация Пай-Хоя // Литосфера, 2014. № 1. С. 58-80.

3. Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений. 1995. № 5. С. 445—456.

4. Юшкин Н. П., Кунц А. Ф., Тимонин Н. И. Минерагения Пай-Хоя. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 291 с.

Эволюция изменения пирохлоров Томторского массива

А. А. Быстрова, Ю. М. Астахова, И. Г. Быстров

ФГБУ «ВИМС» им. Н. М. Федоровского, Москва, Россия aats1511@gmail.com, astachova_j@mail.ru, bysivg@gmail.com

Томторское месторождение расположено на северо-западе Республики Саха (Якутия) на территории Оленекского эвенкийского национального улуса, в 250 км к югу от побережья моря Лаптевых. Месторождение приурочено к верхнепалеозойскому карбонатитовому комплексу массива Томтор. Породы карбонатитового комплекса слагают субстрат рудоносных кор выветривания. С остаточной корой выветривания и продуктами ее переотложения связаны уникально богатые руды редких и редкоземельных металлов, одним из промышленно-ценных компонентов в которых является ниобий. В рудах Томторского массива минеральной формой ниобия является пирохлор. Минералы группы пирохлора характеризуется общей формулой $A_{2-m}B_2O_6Y_{1-n}$. Состав минерала не является постоянной величиной. В результате ионообменных процессов и/или выщелачивания исходные катионы позиции А выносятся, замещаются другими. В классификации [1] названия отдельных минералов составлены с учетом не только доминирующего элемента в позиции A, но и аниона или вакансии в позиции Y.

Главной особенностью гипергенного преобразования пирохлора является замещение Са и Na

на Sr, Ba и Pb. На основании этого по результатам рентгеноспектрального микроанализа можно выделить пять разновидностей пирохлора (см. рисунок, см. таблицу).

Пирохлор I — типичный магматический Са-Na пирохлор (анализы 1 и 2 в таблице) $(Ca_{1.02}Na_{0.87}Ce_{0.07}Fe_{0.04})_2Nb_2O_6F_{0.89}(O, OH)_{0.11}$ и $(Ca_{1.07}Na_{0.80}Ce_{0.07}Fe_{0.04}Nd_{0.02})_2Nb_2O_6F_{0.89}(O, OH)_{0.11}$. Встречается крайне редко в виде реликтовых зон в сравнительно крупных кристаллах или их фрагментах. Согласно классификации [1], минерал следует отнести к флюрокальциопирохлору с Се и Fe.

В пирохлоре II ($Ca_{0.63}Na_{0.60}Ba_{0.18}Ce_{0.08}$ Fe_{0.04}Nd_{0.02})_{1.55}Nb₂O₆(O, OH)_{0.77}F_{0.23} содержание Са и Na достаточно высокое, однако наблюдается появление Ba (ан. 3, см. таблицу). Содержание фтора заметно снижается. По [1] данную разновидность можно отнести к *гидроксикальциопирохлору с Ba*.

В пирохлоре III ($Sr_{0.49}Ca_{0.35}Na_{0.35}Ba_{0.12}Fe_{0.06}$)_{1.37} Nb₂O₆F_{0.60}(O, OH)_{0.40} содержание Са и Na ниже чем

Химический состав пирохлоров по данным рентгеноспектрального микроанализа, в мас. %

	F	Na	Ca	Fe	Sr	Nb	Ba	Ce	Nd	Pb
1	4.30	5.10	10.38	0.59	0.00	47.36	0.00	2.57	0.00	0.00
2	4.15	4.54	10.55	0.54	0.00	45.75	0.00	2.76	0.74	0.00
3	1.10	3.45	6.23	0.50	0.00	46.15	6.31	2.67	0.77	0.00
4	2.76	1.93	3.43	0.84	10.54	45.17	4.06	0.00	0.00	0.00
5	1.69	1.59	3.25	0.88	9.54	41.65	4.38	0.00	0.00	1.39
6	1.20	0.63	0.36	0.96	5.41	36.52	4.26	0.00	0.00	22.59



Гипергенное преобразование пирохлора, изображения в рентгеновском характеристическом излучении по результатам рентгеноспектрального микроанализа

в пирохлоре II (ан. 4, см. таблицу), появляется Sr. Данная разновидность относится к флюростронциопирохлору с Ba [1].

Характерной особенностью *пирохлора IV* $(Sr_{0.49}Ca_{0.36}Na_{0.31}Ba_{0.14}Fe_{0.07}Pb_{0.03})_{1.40}Nb_2O_6(O, OH)_{0.61}F_{0.39}$ является появление Pb (ан. 5, см. таблицу). Данную разновидность можно отнести к *гидроксистронциопирохлору с Ba и Pb*, согласно номенклатуре [1].

Отличительной чертой *пирохлора* $V(Pb_{0.55}Sr_{0.31}$ Ba_{0.16}Na_{0.14}Fe_{0.09}Ca_{0.05})_{1.30}Nb₂O₆(O, OH)_{0.68}F_{0.32} считается достаточно высокое содержание Pb при очень низких Ca и Na (ан. 6, см. таблицу). Согласно классификации [1], минерал следует отнести к *гидроксиплюмбопирохлору со Sr и Ba*.

Таким образом, процесс гипергенного преобразования пирохлора Томторского массива вклю-

чает вынос из него катионов из позиции A, прежде всего кальция и натрия, и замену их стронцием, барием и свинцом, что сопровождается интенсивной гидратацией при замещении фтора на группы OH.

Рассматриваемые изменения весьма характерны для латеритных кор выветривания карбонатитов, а их продукты — кальцио-, стронцио — и плюмбопирохлоры — являются типоморфными минералами для этих зон.

Литература

1. Atencio D., Andrade M. B., Christy A. G., et al. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // Can. Mineral., 2010, v. 48. P. 673–698.

Интернет-инструмент минералогов: информационно-вычислительная система по кристаллографии и кристаллохимии минералов WWW-MINCRYST

Д. А. Варламов, Т. Н. Докина, Н. А. Дрожжина, О. Л. Самохвалова Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Информационно-вычислительная система (ИВС) кристаллохимических и минералогических данных WWW-MINCRYST сформировалась в качестве одного из первых научных интерактивных Интернет-ресурсов в области наук о Земле в России и в мире ([1—3], декабрь 1997, http:// mincryst.iem.ac.ru) и с тех пор непрерывно развивается как по широте охвата минеральных видов, так и по функциональности научного инструментария. Инициатором и идеологом работ был А. В. Чичагов (зав. группы РСА ИЭМ). Сейчас ИВС WWW-MINCRYST — многоуровневый интерактивный научный инструмент представления кристаллохимических данных в интересах минералогов, кристаллографов, физиков.

Основные компоненты:

(а) — база структурных данных (БД) — около 9500 записей для более чем **4000** уникальных кристаллических фаз, т. е. для большинства минералов с расшифрованными к настоящему времени кристаллическими структурами и утвержденных IMA (более 4800). Помимо природных, в БД представлены синтетические минералы — их структурные аналоги, отличающиеся по катионно-анионному составу, и неорганические соединения (силикаты, фосфаты, бораты и др.), близкие по свойствам к природным веществам. БД содержит данные из более 140 иностранных и отечественных журналов за период от 30-х годов ХХ века по текущий момент с ежегодным пополнением на 330-400 записей. Базовая запись содержит информацию о названии (IMA/IUPAC), химическом составе, симметрии, параметрах элементарной ячейки, координатах атомных позиций с изотропными температурными факторами и заселенностями, информацию о межплоскостных расстояниях, НКL-индексах и интенсивностях сильнейших рефлексов рентгенодифракционной картины поликристаллической фазы, а также ссылки на соответствующие публикации по расшифровке или уточнению кристаллической структуры. Запись может быть специфицирована по признакам и отнесена к различным классификационным схемам;

(б) — средства поиска по названиям (и их фрагментам) минералов и их спецификаций, химическому составу (комбинации присутствующих/отсутствующих элементов), кристаллографическим параметрам, литературным источникам, вспомога-



Примеры интерактивных моделей кристаллической структуры (цеолиты разных типов).

тельной информации. По ряду параметров поиска у ИВС до сих пор нет аналогов; (в) интерактивные изображения моделей кристаллических структур в шарах-сферах и в полиэдрических проекциях (см. рисунок) с возможностями масштабирования, дискретного вращения вокруг «экранных» осей Х, Ү, Z, ориентации по кристаллографическим осям, hkl-фрагментацию структуры, наращивания элементарных ячеек вдоль любых выбранных направлений для формирования «сверхструктур» и мотивов, а также расчет любых межатомных расстояний и углов. Программа изображает любые полиэдры, включая «дефектные» с необычно малыми («плохими») межатомными расстояниями;

(г) — графическое интерактивное представление полных расчетных спектральных профилей поликристалл-рентгенограмм, а также построение рентгенограммы **смесей** фаз (до 6 фаз);

(д) — классификационные схемы;

(е) — системы динамических WWW-ссылок на внешние информационные ресурсы.

Наличие большого количества структур и средств визуализации позволяет с помощью ИВС развивать принципиально новые подходы к представлению кристаллических структур и формировать различные варианты структурных моделей минералов. Востребованность ИВС — 6—7 млн. запросов в год, 85—90 Гб скачанной информации, до 45000 уникальных клиентов.

Работы по ИВС WWW-MINCRYST поддержаны грантом РФФИ 15-07-08399-а.

Литература

1. Чичагов А. В., Варламов Д. А., Диланян Р. А., Докина Т. Н., Дрожжина Н. А., Самохвалова О. Л., Ушаковская Т. В. МИНКРИСТ — кристаллографическая база данных для минералов: локальный и сетевой (WWW) варианты // Кристаллография, 2001. Т. 46. № 5. С. 950—954.

2. Чичагов А. В., Варламов Д. А., Ершов Е. В., Докина Т. Н., Дрожжина Н. А., Самохвалова О. Л. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов (WWW-MИНК-РИСТ) // Записки РМО, 2007. Т.136. № 3. С. 135—141.

3. Варламов Д. А., Докина Т. Н., Дрожжина Н. А., Самохвалова О. Л. WWW-MINCRYST: Интернет-ориентированная информационно-вычислительная система по кристаллогра-фии и кристаллохимии минералов // Вестник ЮУрГУ, Серия «Вычислительная математика и информатика», 2013. Т. 2. Вып. 1. С. 26—32.

Генетико-информативная значимость хромшпинелидов Среднекыввожского золотоносного россыпепроявления (Средний Тиман)

Ю. В. Глухов¹, Б. А. Макеев¹, Д. А. Варламов², С. С. Шевчук¹, В. Н. Филиппов¹, С. И. Исаенко¹

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *Glukhov@geo.komisc.ru* ² Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Хромшпинелиды (ХШ) благодаря механической прочности и типоморфной изменчивости составов являются минералами-индикаторами россыпеобразующих формаций. В данной работе изучены ХШ из аллювиальных голоценовых псефитов золотоносного Среднекыввожского россыпепроявления (Средний Тиман). В региональных минерагенических тематиках ХШ часто рассматривались как минеральные спутники алмаза. Между тем ХШ относятся к типичным минералам платиноносных ультрабазитов и настоящее время являются малоизученными акцессорными россыпными минералами в отношении их возможной генетической связи с минералами платиновой группы (МПГ), встречающимися в шлиховых пробах совместно с золотом.

Среднекыввожские XШ разнообразны по морфологии (рис. 1), и анатомическому строению, содержат различные микровключения (рис. 2), а также широко варьируют по химическому составу их реликтовых ядер и эпигенных каёмок (рис. 3). Для XШ характерна встречаемость разнообразных форм: октаэдрического (рис. 1, а) и ромбододекаэдрического (рис. 1, б) габитусов, комбинации нескольких простых кристаллографических форм — тригонтриоктаэдр, тригонтритетраэдр и др. (рис. 1, в, д), механически изношенные оскольчатые (рис. 1, и–м) угловато-округлые (рис. 1, г, е, ж) и округлые (рис. 1, з).

Предполагается, что реликтовые ХШ отвечают двум генеральным типам базит-ультрабазитов на Тимане. Немногочисленная первая группа ХШ (хромпикотиты, алюмохромиты, хромиты), повидимому, генетически связана с древними докембрийскими «глубинным интрузиями». Для данной группы характерны дислокации кристаллической структуры обнаруживаемые в виде многочисленных устьевых ямок на срезах (рис. 2, а), указывающие на напряжённое состояние кристаллических индивидов (результат быстрого подъёма и охлаждения магмы), а также встречающиеся относительно мощные эпигенные (метаморфогенные), с микровключениями хлорита каймы (рис. 2, в) поздней (возраста байкальского метаморфизма на Тимане?) более железистой шпинели (хромиты, феррихромиты и субалюмоферрихромиты). Из подобного



Рис. 1. Морфология хромшпинелидов. Оптический бинокулярный микроскоп МБС-10, цифровой фотоаппарат Sony (Cyber-shot DSC-W170)



Рис. 2. Анатомия хромшпинелидов. СЭМ JSM-6400, режим обратно-рассеянных электронов



Рис. 3. Диаграмма составов индивидов хромшпинелидов. Спецификация точек анализа:1, 5, 6 — центральная и периферийная реликтовые области; 2, 7, 8 и 3 — эпигенные каймы и микропрожилки соответственно; 4 — составы хромшпинелидов из платиноносных габбро-долеритовых и пикритовых интрузивов Норильского рудного поля трапповой формации (P₂-T₁) Восточно-Сибирской платформы (по данным работы [2]); 5, 7, — титанистые (пороговые, «задвухсигмовые» значения — до 1.0 мас. % TiO₂); 6, 8 — повышенно-титанистые (более 1.0 мас.% TiO₂); 10 — микровключения сульфидов меди и никеля; 9 — классификационные поля шпинелевых разновидностей по Н. В. Павлову (1949) [1]: 1 — пикотит, 2 — хромпикотит, 3 — субферрихромит, 4 — алюмохромит, 5 — субферриалюмохромит, 6 — хромит, 7 — субферрихромит, 8 — феррихромит, 9 — субалюмоферрихромит, 10 — хроммагнетит, 11 — субалюмохроммагнетит, 12 — магнетит, 13 — ферриалюмохромит

глубинного источника интрузивных перидотитов запитывались среднедевонские эйфель-живетские псефитовые коллектора золото-алмаз-редкометальное россыпепроявления Ичетью. Одноформационными для данной группы являются также XШ альпинотипных ультрабазитов Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал), Кемпирсайского массива (Южный Урал), Шоржинского габброгипербазитового массива (Севанский хребет, Армения) и другие им подобные.

Более многочисленная *вторая группа XШ* предположительно связана с «контаминированными корой» субвулканическими и эффузивными магматитами (феррихромиты, хромиты, субалюмоферрихромиты, в том числе титанистые). У титанистых разностей XШ не наблюдается напряжённое состояние кристаллической структуры (рис. 2, б). Эпигенные каймы в этой группе, как правило, маломощные и встречаются редко. К одним из возможных признаков платинопродуктивных магматитов Кыввожской площади могут быть отнесены обнаруженные во второй группе XШ специфичные микровыделения сульфидов никеля и меди (рис. 2, г), в частности, миллерит (NiS), широко встречающийся в платиноносных хромитовых рудах Урала [3]. Различие в характере гипербазитовых источников питания для разновозрастных осадочных коллекторов на Тимане, естественным образом объясняет наблюдаемую различную их минеральную специализацию и ожидаемо позволяет прогнозировать подобные отличия для других аналогичных разновозрастных коллекторов в регионе.

Грантовая поддержка: проект УрО РАН № 15-18-5-46 «Минерагения севера Урала и Тимана в связи с закономерностями их геологического развития, основные эпохи рудообразования».

Литература

1. Павлов Н. В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов. М.: Наука, 1949. 88 с. (Труды института геологических наук. Вып. 103. Серия рудных месторождений, № 13).

2. Спиридонов Э. М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика, 2010. Т. 51, № 9. С. 1356—1378.

3. Шайбеков Р. И., Гайкович М. М., Шевчук С. С. Сульфидная минерализация в хромовых рудах Лагортинско-Кершорской площади (Полярный Урал) // Вестник Института геологи Коми НЦ УрО, 2012. № 8 (199). С. 13—17.

Редкоземельные минералы в черных сланцах Среднего Тимана

И. И. Голубева^{1,2}, Т. П. Майорова^{1,2}, А. М. Шмакова² ¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *iigolubeva@geo.komisc.ru*

²СГУ им Питирима Сорокина, Сыктывкар; *ngotabeva@geo.komse.ru*

Изучение редкометально-редкоземельных минералов на Тимане началось с сороковых годов прошлого столетия и продолжается до сих пор [1]. Нами было изучены минералы с редкоземельной специализацией в черных сланцах (терригенного литотипа) рифейского возраста в покьюской и паунской свитах. Выявленные редкоземельные минералы представлены в основном монацитом, в меньшей степени ксенотимом. В некоторых случаях встречается редкометальный минерал — ториевый фосфат. Монацит развивается в виде отдельных мелких изоморфных зерен с размерностью до 0,03-0,04 мм. В некоторых случаях минерал кристаллизуется около кристаллов пирита в виде вытянутых зерен с причудливыми формами с заливообразными краями (см. рисунок, а), в кварцевых жилках за счет перекристаллизации минерал приобретает обычную для него формы (см. рисунок, б). Ксенотим в породах представлен в виде редких отдельных зерен с размерностью сотых миллиметра, в редких случаях образует своеобразные корочки на гранях циркона (см. рисунок, в). Наиболее редким является торийсодержащий фосфат с очень малыми размерами (см. рисунок, г). Так как рифейские сланцы Тимана служат поставщиком титановых минералов для Пижемской титановой палеороссыпи [1, 2], то естественным образом встает вопрос о коренном источнике в ней монацита, являющимся вторым полезным компонентом после лейкоксенизированного ильменита и лейкоксена. На рисунке 1 д в монаците Пижемской палеороссыпи хорошо видно большое количество пойкилитовых включений кварца, так же как в титановых минералах в этой же россыпи, что свидетельствует об их бластическом росте в кварцсодержащих породах — сланцах. График соотношения La $^{3+}$ — Ce $^{3+}$ — Nd $^{3+}$ в монацитах (см. рисунок, е) хорошо демонстрирует идентичность химического состава монацитов из черных сланцев и палеороссыпи Тимана. Для сравнения нанесены составы данных редкоземельных



Фосфаты в черных сланцах и Пижемской титановой палеороссыпи:

а — развитие заливообразных причудливых форм монацита в сланцах покьюской свиты; б — изоморфные зерна монацита в кварцевой жилке; в — кристаллизация ксенотимовой корки на обломке циркона; г — фосфатно-ториевая минеральная фаза; д — развитие флоренсита по спайности в монаците в Пижемской титановой палеороссыпи (РЭМ изображения во вторичных электронах); е — соотношение Се³⁺ — La³⁺ — Nd³⁺ в монацитах Тимана, черных сланцах и гранитоидах Урала: 1 — монацит из черных сланцев Тимана, 2 — монацит из Пижемской титановой россыпи, 3 монацит из черных сланцев Южного Урала, 4 — монацит из гранитоидов Урала

элементов ильменитов из черных сланцев Южного Урала [3] и гранитоидов. Таким образом, монацит Пижемской титановой россыпи имеет, скорее всего, метаморфогенный генезис, не исключая кристаллизации его в кислых магматических породах. Признаком того, что монацит, как и титановые минералы, имеют единый источник, косвенно подтверждает скудность и идентичность акцессорных минералов титаноносных сланцев (поставщиков палеороссыпи) и самой Пижемской палеороссыпи, так же одинаковый состав редкоземельных фосфатов. Особенностью монацита в титановой палеороссыпи является его замещение флоренситом (см. рисунок, д), что впервые было отмечено Б. А. Макеевым (2012). Замещение его происходило за счет наложенных низкотемпературных процессов во время формирования девонских титаноносных песчаников Среднего Тимана.

Литература

1. Калюжный В. А. Геология новых россыпеобразущих метаморфических формаций. М.: Наука, 1982. 264 с.

2. Кочетков О. С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, 1967, 119 с.

3. Ковалев С. Г., Мичурин С. В., Тимофеева Е. А. U-Th-REE-минерализация западного склона Южного Урала (распространение, формы нахождения, генезис) // Материалы годичного собрания РМО, 2009. С. 69–71.

4. Макеев Б. А. Минеральные ассоциации и индикаторы рудоносности Пижемского титанового и Ичетьюского алмазоносного месторождений Среднего Тимана. Автореферат диссертации на соискание к. г.-м. н. Казань, 2012. 23 с.

5. Плякин А. М. К истории открытия и изучения редкометально-редкоземельных минералов на Тимане // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2013). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. С. 34—36.

Циркон — природный геотермометр

Ю. В. Денисова

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; yulden 777@yandex.ru

Геохимические особенности циркона, являющегося одним из распространенных акцессорных минералов магматических пород, отражают физико-химические особенности среды минералообразования. На основании этого многие исследователи предполагают наличие тесной связи между обликом кристаллов циркона и эволюцией расплава в условиях быстрой или замедленной кристаллизации, химизмом среды, концентрацией циркония, температурой кристаллизации и т. д. Именно эти принципы были положены в основу эволюционно-кристалломорфологического анализа Ж. Пюпина и Г. Тюрко [3], которые, установив четкую зависимость между морфологией циркона и температурой и химизмом минералообразующей среды, составили классификационную таблицу морфотипов циркона, привязав определенное соотношение призм и пирамид к таким параметрам, как температура и отношение щелочности — глиноземистости среды кристаллизации. Однако в рассмотренной классификации не учитывается такой важный признак минерала, как удлинение. Вследствие чего мы можем наблюдать один и тот же набор морфотипов по классификации Ж. П. Пюпина и Г. Тюрко и для короткопризматических, и для длиннопризматических кристаллов циркона [1].

Целью работы является определение температурного режима кристаллизации циркона из гра-

нитов Приполярного Урала (Бадьяюского, Яротс-кого, Кожимского и Николайшорского массивов).

Согласно Ж. П. Пюпину и Г. Тюрко, цирконы Бадьяюского и Яротского массивов по своей морфологии соответствуют таким типам, как D, P₃, P₄, P₅, F (см. рисунок, A, Б). Это позволяет утверждать, что кристаллы образовались при высокой



Степень распространения типов цирконов Приполярного Урала (по Ж. П. Пюпину и Г. Тюрко). 1 — отсутствие, 2 — минимальное значение, 5 — максимальное значение. Массивы: А — Бадьяюский, Б — Яротский, В — Кожимский, Г — Николайшорский
температуре кристаллизации (750-900 °C) и повышенной щелочности минералообразующей среды. Среди цирконов Кожимского массива, кроме рассмотренных выше, отмечается дополнительно типы Ј₅и Р₃ (см. рисунок, В) что говорит о формировании породы при температуре 700-900 °С и повышенной щелочности минералообразующей среды. Наибольшее разнообразие морфотипов циркона по классификации французских исследователей наблюдается в гранитах Николайшорского массива (см. рисунок, Г), которое указывает на кристаллизацию гранитов этого массива при достаточно широком температурном диапазоне, включающем два температурных режима (650-700 °С и 800-900 °C), при повышенной щелочности минералообразующей среды.

Полученные данные, основанные на изучении морфологии циркона, позволили уточнить ранние

предположения о температуре формирования гранитов, сделанные группой исследователей под руководством М. В. Фишмана, согласно которым граниты Кожимского массива являются более низкотемпературными образованиями (<650 °C), чем граниты Бадьяюского и Яротского массивов (720 °C) [2].

Литература

1. Денисова Ю. В. Типоморфические и типохимические особенности акцессорных цирконов гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, № 5, 2014. С. 9—16.

2. Фишман М. В., Юшкин Н. П., Голдин Б. А., Калинин Е. П. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. М.—Л.: Наука, 1968. 252 с.

3. Pupin J. P. Zircon and granite petrology // Contrib. Miner. Petrol. 1980. Vol. 73. P. 207 – 220.

Минералы из пеплов и эксгаляционных конденсатов алмазопродуктивных извержений вулканов ключевской группы на Камчатке

Г. А. Карпов¹, В. И. Силаев², Л. П. Аникин¹, Л. П. Вергасова¹, Б. А. Макеев²

¹ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский; karpovga@kscnet.ru ²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru

К настоящему времени в пепловых и эксгаляционно-конденсатных («возгоны») продуктах современного вулканизма на Камчатке обнаружено и в той или иной степени изучено более 90 акцессорных минералов (видов и разновидностей), кристаллизовавшихся из вулканических газов и представляющих практически все типы и классы современной системы минералов. Наибольший вклад в это достижение внесли Л. П. Аникин, Л. П. Вергасова, М. Е. Генералов, С. Ф. Главатских, Г. А. Карпов, И. П. Луговая, С. И. Набоко, Н. В. Трубкин, С. К. Филатов. После выявление фактов алмазоносности вулканических продуктов на нескольких камчатских вулканах (Ича, Авача, Толбачик, Ключевской) и выдвижения для объяснения этого феномена идеи внемантийного алмазообразования непосредственно в эруптивной пеплово-газовой колонне извергающихся вулканов, интерес к акцессорным минералам как спутникам такого рода алмазов резко обострился.

Более или менее полный кадастр минералов — продуктов кристаллизации из вулканических газов приведены ниже в табл. 1. Статистический анализ по методу академика Н. П. Юшкина показывает, что среди этих минералов резко преобладают простые вещества — самородные металлы, карбиды, силициды (табл. 2), что является крайне необычным не только для горных пород и минерализаций корового происхождения, но, вероятно, и для литосферной мантии. Единственным известным нам аналогом в этом отношении является минерализация в бразильских карбонадо, имеющих, как известно, мантийное происхождение, но образовавшихся из сильно флюидизированных расплавов. Общие черты минеральной аномальности пеплово-конденсатной минерализации на камчатских алмазопродуктивных вулканах и в бразильских карбонадо состоит в обогащении простыми веществами по сравнению с халькогенными соединениями (сульфидами); бескислородными соединениями по сравнению с кислородными соединениями; кислородными солями по сравнению с силикатами. Очевидно, что выявленная аномальность отражает принципиальное своеобразие рассматриваемой вулканогенной минерализации.

Таблица 1

Кадастр акцессорных минералов из пеплов и эксгаляционных конденсатов продуктивных на алмазы вулканических извержений

№ п/п	Типы	Виды	Разновидности						
1			Железо беспримесное						
2		NV	Железо Si-Mn-Cr-содержащее						
3		железо	Железо Zn-содержащее						
4			Железо пинк-молибленистое						
5		Алюможелезо							
6		Сплав Si-Ni-Fe-Mn							
		Mapraheu, p-1911	M NI:						
8		Медь	Медь М1-содежащая						
		Цинк	Цинк железистый						
10		Свинец							
11		Молибден							
12		Алюминий							
13		Вольфрам							
14		Титан							
15		Кадмий							
16		Олово							
17	- Простые вещества -	Никель							
18		Серебро							
10		Залото							
20		PHONE							
20		Бисмуг							
		Сера							
22		Латунь							
23		Бронза							
24		Медно-никелевый сплав							
25		Олово-алюминиевый сплав							
26			Алюминий медистый (Cu-Al)						
27			Алюминий кремнистый						
28		Тверлые растворы	Алюминий железистый						
29		на основе алюминия	Алюминий мелисто-кремнистый						
30		(природный дюралюминий)	Алюминий железисто-кремнистый						
31			Алюминий кремнисто-железистый						
32			Алюминий желеристо-мелистый						
32		Yawaafaanut TiC	и впоминии железието медистыи						
24		Myoocouur SiC							
		Муассаниї, SIC							
	Карбиды	Когенит, гес							
	-	Квансонгит, wC							
		W ₂ C							
38	~	B ₄ C							
39	Силициды	Фердисилицит, FeSi ₂ *							
40	Нитриды	Осборнит, TiN	1						
41		Бромаргирит, AgBr	Гидроксил-бромаргирит						
42		Галит							
43		Сильвин							
44		Нашатырь, NH₄Cl							
45		Эрнохальцит, CuCl ₂ 2H ₂ O							
46	1	Амакамит, Cu ₂ Cl(OH),							
47	Галилы	Паратакамит Си.(ОН),СІ							
48		Баталлакит Си.(ОН).СІ							
49		X_{10}							
<u> </u>		Mutuentuvut K CuCl 2H O							
51		Π_{1} игчерлихит, K_2 СиС I_4 $2\Pi_2$ О							
<u></u>		Пономаревит, $K_4 Cu_4 OCI_{10}$							
		Симонколлеит, $Zn_5Cl_2(OH)_8H_2O$	1/ U 1 \						
53		цетрафтороериллат лития, Li ₂ BeF	4 (структурный аналог фенакита)						
54		Пирит							
55		Галенит							
56	Сульфилы	Система FeS-PbS							
57	улбұнды	Молибденит							
58		Группа халькозина, Си _{2-х} S (спио	нкопит—ярроуит)						
59		Аргентит Ад ₂ S							
	•								

Продолжение таблицы 1

60		Шпинель, MgAl ₂ O ₄					
61		Рутил					
62		Ильменит					
62			Корунд Ті-содержащий				
03	Оксиды	Vanue	(сапфироподобный)				
64		корунд	Корунд аномально титанистый				
65			Корунд аномально железистый				
66	0		Ульвит шпинеле-магноферрито-				
00	Оксиды	Ульвит	магнетитовый				
67			Ульвит магноферрито-магнетитовый				
68		Mariatut	Магнетит шпинеле-ульвитовый				
69		магнегит	Магнетит магноферрито-ульвитовый				
70		Куприт, Си ₂ О					
71		Тенорит, СиО					
72		Щербинаит, V ₂ O ₅					
73		Цинкит, ZnO					
74		Вулканическое стекло					
75		Монтичеллит, CaMg[SiO ₄]					
76	Силикаты	Циркон					
77	Силикаты	Гранаты					
78		Оливины					
79		Полевые шпаты					
80		Ангидрит					
81		Барит					
82		Англезит, Pb[SO ₄]					
83		Пийпит, K ₂ Cu ₂ O(SO ₄) ₂					
84		Халькокианит, Cu[SO ₄]					
85		Халькантит, Cu[SO ₄]5H ₂ O					
86		Долерофанит, $Cu_2O[SO_4]$					
87		Федотовит, $K_2Cu_3O[SO_4]_3$					
88	Кислородные соли	Камчаткит, KCu ₃ OCl[SO ₄] ₂					
89		Ключевскит, $K_3Cu_3FeO_2[SO_4]_4$					
90		Набокоит, Cu ₇ TeO ₄ [SO ₄] ₅ KCl					
91		Атласовит, Cu6Fe[BiO ₄][SO ₄]5	KCl				
92		Рb-Fe сульфат*					
93		Бассанит, $Ca[SO_4]0.5H_2O$					
94		Гипс, Ca[SO ₄]2H ₂ O					
95		Гидроксилапатит					
96		Кальцит					

Примечание. Шрифтом выделены фазы, потенциально претендующие на статус новых минеральных видов.

Таблица 2

Распределение минералов по кристаллохимическим типам (%) и индексы кристаллохимического упорядочения

	-		• •	
Типы и классы минералов, кристаллохимические индексы	Земная кора	Литосферная мантия	Ксеноминеральные включения в бразильских карбонадо	Минералы в пеплах и конденсатах камчатских вулканов
Простые вещества — самородные металлы, карбиды, силициды (ПВ)	2.91	15.05	32.14	41.67
Галиды (Г)	4.13	Не обн.	4.16	13.54
Халькогенные соединения (ХС)	17.18	11.83	10.71	6.25
Оксиды (О)	12.18	23.66	21.43	14.58
Силикаты (СЛ)	26.66	37.63	11.90	6.25
Кислородные соли (КС)	36.17	11.83	19.60	17.71
Органоминералы	0.77	Не обн.	Не обн.	Не обн.
ПВ/ХС	0.17	1.27	3.00	6.67
Γ/Ο	0.34	0	0.19	0.93
$(\Pi B + \Gamma + XC)/(O + C\Pi + KC)$	0.32	0.37	1.10	1.59
СЛ/КС	0.74	3.18	0.61	0.35

Синтез карбоната кальция со структурой арагонита химическим методом

М. М. Киселев, М. А. Вартанян, С. В. Кирсанова, А. А. Фирер

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия *council@muctr.ru*

Проблема биосовместимости медицинских материалов для сращивания костных тканей является одной из ключевых проблем современной медицины. Широкое применение в настоящее время находит биокерамика на основе оксидов алюминия Al_2O_3 , циркона ZrO_2 и титана TiO_2 , гидроксиапатита, трикальцийфосфата, обладающая высокой твердостью, термо- и коррозиостойкостью. Для повышения биосовместимости кальцийсодержащей керамики перспективен карбонат кальция $CaCO_3$ со структурой арагонита, который не только способен срастаться с костной тканью, но и со временем заменяться ею [1].

Наиболее распространенными способами получения полиморфной модификации карбоната кальция $CaCO_3$ структуры арагонита являются методы «мокрой химии», представляющие собой получение из водных растворов [2—4]. Метод его получения из водного раствора хлорида кальция $CaCl_2$ и мочевины (NH₂)₂CO является не только эффективным, но и удобным, поскольку позволяет отделить основной продукт от побочного достаточно легко [2], однако возможность протекания описываемой авторами реакции вызывает сомнения вследствие слабой способности мочевины к гидролизу:

 $CaCl_{2} + (NH_{2})_{2}CO + 2H_{2}O \rightarrow CaCO_{3}\downarrow + 2(NH_{4})Cl$

Исследования особенностей получения карбоната кальция CaCO₃ структуры арагонита по данной методике, проведенные ранее авторами настоящей статьи, позволили предположить, что его образование связано с присутствием в реактиве (NH₂)₂CO примеси карбоната аммония (NH₄)₂CO₃.

Целью настоящего исследования являлась разработка методики получения арагонитовой модификации карбоната кальция CaCO₃ из водных растворов с добавлением карбоната аммония (NH₄)₂CO₃ и исследование свойств полученного материала.

Карбонат кальция CaCO₃ со структурой арагонита получали из водных растворов с концентрацией 0.25 моль/л по CaCl₂ и 0.75 моль/л по азотистому соединению, применив в качестве карбонатсодержащего компонента карбонат аммония (NH₄)₂CO₃ и его смеси с мочевиной (NH₂)₂CO в мольном соотношении 1:2 и 2:1. Все реактивы имели квалификацию не ниже «хч». Термостатировали рабочие растворы при температуре 90—100 °C с шагом 5 °C, продолжительность выдержки составляла от 60 до 120 мин. с шагом 15 мин. Выход продукта оценивали весовым методом. Для определения влияния старения осадка в маточном растворе на процесс фазообразования рабочие растворы термостатировали в течение 120 мин., затем выдерживали при комнатной температуре в течение 7 сут. Фазовый состав продуктов синтеза определяли методами технической петрографии и рентгенофазового анализа, полученные результаты хорошо согласуются. Микроструктуру порошков описывали методами технической петрографии. Целевой продукт — арагонит был получен при использовании как карбоната аммония (NH₄)₂CO₃, так и его смесей с мочевиной (NH₂)₂CO во всем исследованном температурном интервале. Выход продукта достигал 55-65 % от теоретического, наибольший выход продукта удалось получить при температуре 95 °C, а при 100 °C осадок образовывался в следовых количествах. Наименьшее значение выхода получено для смеси карбонат: мочевина = 1:2, что, предположительно, объясняется разложением (NH₄)₂CO₃ и удалением CO₂ из зоны реакции.

Фазовый состав продуктов синтеза в наибольшей мере зависит от содержания (NH₂)₂CO, а их микроструктура — от продолжительности термостатирования. Влияние температуры термостатирования на состав и свойства продукта выражено слабо. Отмечено, что при повышении температуры увеличивается степень кристалличности продукта и образуется дополнительный продукт карбонат кальция СаСО₃ со структурой кальцита. При увеличением продолжительности термостатирования при 95 °C для всех составов наблюдался рост игольчатых кристаллов арагонитовой модификации размерами от << 1 мкм до 5 - 12 мкм, однако при большой длительности выдержки происходило увеличение выхода модификации кальцит. Изменение содержания мочевины при неизменной длительности термостатирования влияло на распределение кристаллов арагонитовой фазы по размерам и количество образовавшегося осадка структуры кальцита. Предположительно, это объясняется ее гидротропными свойствами, поскольку при использовании чистого карбоната аммония уже после термостатирования в течение 60 мин. образовывалось не более 60 мас. % арагонита размером кристаллов до 8 мкм, при этом в виде самостоятельной фазы выделялся и кальцит размером кристаллов 10 — 12 мкм. Через 120 мин. термостатирования рабочих растворов с чистым карбонатом аммония (NH₄)₂CO₃ выделившийся арагонит полностью превратился в кальцит. По мере замещения карбоната аммония мочевиной устойчивость арагонитовой фазы в процессе термостатирования возрастает: для смеси с мольным соотношением $(NH_4)_2CO_3 : (NH_2)_2CO = 2:1$ кристаллы кальцита в пробе наблюдались не ранее, чем через 90 мин. от начала выдержки, а при соотношении азотистых компонентов, равном 1:2, заметное нарастание фазы кальцита происходило не ранее, чем через 105 мин. от начала выдержки. В обоих случаях фаза кальцита выделялась в виде ультрадисперсных кристаллов по периферии зерен арагонита и очевидно, образовывалась в результате его перерождения.

На фазовый состав продуктов синтеза при их старении в маточном растворе присутствие мочевины не влияет. Для всех рабочих составов на 7—8 сутки наблюдалось полное перерождение осадка со структурой арагонит в кальцит (форма кристаллов изометрическая, средний размер от 8 до 10 мкм; присутствовали отдельные кристаллы, имевшие размер до 20 мкм). Таким образом, в работе отмечено влияние состава рабочих растворов на фазовый состав и микроструктуру исключительно «свежих» осадков, свойства состаренных осадков не меняются при изменений условий получения; показана целесообразность частичного замещения карбонатом аммония мочевины в составе реакционных смесей вплоть до мольного соотношения $(NH_4)_2CO_3$: $(NH_2)_2CO = 1:2$; установлена рекомендуемая длительность термостатирования не более 90 мин. при температуре не выше 95 °C.

Литература

1. Путляев В. И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал, 2004. Т. 8. № 1. С. 44—50.

2. A. Cuneyt Tas. Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at 70 °C in Prerefrigerated $CaCl_2 - Gelatin - Urea$ Solutions // Int. J. Applied Ceramic Technology, 2009. Vol. 6. No 1. P. 53–59.

3. Кобелева А. Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами: Автореф. дисс. на соискание степени канд. т. н. Пермь, 2006. 16 с.

4. Clifford Y. Tai, Chih-kuang Chen Particle morphology, habit, and size control of CaCO₃ using reverse microemulsion technique // Chemical Engineering Science, 2008. № 63. P. 3632–3642.

Марганцовистый хлоритоид как отражение гидротермально-метасоматических процессов

И. В. Козырева, И. В. Швецова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В высокогорной части Приполярного Урала в бассейне верхнего течения р. Кожим наблюдается зона межформационного контакта двух тектонических комплексов: рифей-вендского (доуралид) и палеозойского (уралид). Доуралиды представлены орто- и параметаморфическими породами; уралиды в своей нижнепалеозойской части сложены осадочными породами, метаморфизованными в зеленосланцевой фации. В основании комплекса уралид залегает лепигенная формация — терригенная алькесвожская толща ($C_3 - O_1$ al), для которой характерно присутствие метаморфизованных продуктов ближнего переотложения древней коры выветривания доуралид [1, с.112]. Среди метаморфических пород, известных в зоне межформационного контакта, особым своеобразием отличаются дериваты вендских риолитов Малдинского комплекса — апориолитовые и апоаркозовые сланцы. Это светлые, салатно-зеленые или розовые, пигментированные гематитом или оксидами марганца пластинчатые сланцы, состоящие из кварца, серицита и пирофиллита, всегда с гематитом, нередко с диаспором. Геохимическое своеобразие апориолитовых сланцев состоит в том, что они обогащены, с одной стороны, РЗЭ и элементами, характерными для грейзенов — Sn, Be, Ge, As, Bi, F, а с другой — Мп и Сг [3, с. 79].

Марганцевая минерализация представлена разнообразным комплексом минералов: оксидов (браунит), карбонатов (родохрозит), арсенатов

(скородит и черновит), силикатов (хлоритоид, спессартин, пьемонтит, манган-алланит, арденнит) и алюмосиликатов (хлорит). В настоящем сообщении приводятся данные по хлоритоиду, отличительной чертой которого является присутствие в составе высоких содержаний Mn.

Впервые присутствие хлоритоида на Приполярном Урале было отмечено М. В. Фишманом и Б. А. Голдиным в 1963 г. в маньинской свите верхнего рифея на руч. Санашор; минерал считался гидротермальным [9]. К настоящему времени работами Л. Т. Беляковой, Р. Г. Тимониной, В. С. Озерова, Я. Э. Юдовича, Л. И. Ефановой, И. В. Козыревой на хр. Малдынырд и Росомаха установлено широкое развитие хлоритоида — как в составе метаморфизованных древних кор выветривания по субстрату рифей-вендского фундамента, так и в базальных отложениях палеозойского чехла — в алькесвожской толще \mathfrak{E}_3 – O_1 al и тельпосской свите O_1 tp [2, 4, 6, 9].

По химическому составу хлоритоиды образуют два типа (см. таблицу). Первый тип (апобазитовый) — продукт регионального метаморфизма кембрийских кор выветривания по субстрату рифейских базитов и сланцев — отличается заметным содержанием титана вследствие присутствия микровключений титановых минералов (рутила, лейкоксена, ильменита). Данный тип имеет следующую эмпирическую формулу: (Fe_{0,79},Mg_{0,16})_{0,95}Al_{2,04}Si_{1,01} O₅(OH)₂ Второй (апориолитовый) тип, встреченный

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	26.76	25.92	25.05	23.81	23.11	24.44	23.69	32.57
TiO ₂	1.98	2.18						
Al ₂ O ₃	37.16	35.82	37.36	37.26	40.78	42.16	35.85	27.53
Fe ₂ O ₃	3.51	8.58	7.11		30.60	26.01	29.14	
FeO	20.35	20.18	22.94	28.50				
MnO	0.47	0.84	1.01	1.15	2.70	3.86	8.67	28.16
MgO	2.18	1.31	1.23	0.42	2.79	3.29	2.66	10.27
CaO								1.47
п.п.п.	6.77	4.88	4.75					
Сумма	99.18	99.71	99.45	85.22	99.98	99.76	100.01	100.00

Химический состав хлоритоида, мас. %

Примечание. 1 — апобазитовые сланцы (n = 2, коллекция Я. Э. Юдовича), 2 — конгломераты \mathcal{C}_3 –O₁al (обр. 6644, коллекция Я. Э. Юдовича), 3 — хлоритоид-пирофиллитовые сланцы (n=3, коллекция Я. Э. Юдовича), 4 — хлорито-идный сланец (обр. 11, коллекция Е. И. Сороки), 5 — хлоритоид-гематит-серицитовый сланец (обр. 9232, коллекция Я. Э. Юдовича), 6 — хлоритоид-гематитовый сланец (обр. 9955, n = 3), 7 — хлоритоидное стяжение (обр. 9928, n = 2), 8 — пирофиллит-серицитовый сланец (обр. 14/07).

Анализы выполнены: 1—3 — силикатный анализ (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, аналитик Л. П. Павлов), 4 — микрозондовый анализ (Институт геологии и геохимии УрО РАН, аналитик Л. К. Воронина [7]), 5 — микрозондовый анализ (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, аналитик В. Н. Филлиппов), 6—8 — микрозондовый анализ (Силезский университет, Польша, аналитик И. О. Галускина).



Формы выделения хлоритоида в шлифах: а — длиннопризматические кристаллы хлоритоида в основной пирофиллитовой ткани, пигментированной гематитом, б — розетковидные агрегаты хлоритоида, образованные сростками призматических кристаллов (линейки на обеих фотографиях соответствуют 0.3 мм) и в протолочках: в — таблитчатый кристалл хлоритоида со спайностью по (001), д — ступени роста на поверхности грани кристалла хлоритоида

в апориолитовых сланцах, содержит микровключения фосфатов и арсенатов РЗЭ и нередко обладает высокими содержаниями Mn, ассоциируясь с марганцевыми минералами — спессартином, пьемонтитом и Mn-эпидотом. Рассчитанная кристаллохимическая формула хлоритоида второго типа выглядит следующим образом: (Fe²⁺_{0.75}, Mg_{0.16}, $Mn_{0,09}$)_{1,00} $(Al_{1,91}, Fe^{3+}_{0,16})_{2,07}$ Si_{0,92}O₅(OH)₂. Высокое содержание MnO (в таблице обр. 9928) указывает на то, что данный хлоритоид является переходной разновидностью к оттрелиту. Обнаруженный нами оттрелит заметно отличается от стандартного: в нем гораздо больше (в скобках — справочные данные) MnO (16.63%), MgO (4.40%) и SiO₂ (23.38%) и немного меньше Al₂O₂ (33.57%) [5, с. 485]. Формы выделения хлоритоида весьма разнообразны, часто — довольно эффектны (см. рисунок).

Известно, что хлоритоид в процессах изохимического регионального метаморфизма устойчив лишь в глиноземистых (гидролизатных) породах [5]. Такие гидролизатные парасланцы встречены в ЮАР, Греции, Турции, на Енисейском кряже, в Забайкалье, на Приполярном Урале. Таким образом, региональное развитие хлоритоида в нашем районе отражает региональное развитие его первичного субстрата — гидролизатных продуктов древней коры выветривания [1, с. 219]. Вслед за Я. Э. Юдовичем мы считаем, что наличие марганцовистого хлоритоида в ассоциации с диаспором, хлоритом и кианитом свидетельствует о наложенных гидротермально-метасоматических процессах, обусловленных неоднократным подновлением разломов.

Литература

1. Геохимия древних толщ Севера Урала / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, А. В. Мерц, И. В. Швецова, И. В. Козырева и др. Сыктывкар: Геопринт, 2002. 333 с.

2. Глиноземистые и железистые породы Приполярного Урала / И. В. Козырева, Я. Э. Юдович, И. В. Швецова, М. П. Кетрис, Л. И. Ефанова. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 101 с.

3. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты / Я. Э. Юдович, Л. И. Ефанова, И. В. Швецова, И. В. Козырева, Е. А. Котельникова. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 97 с.

4. Козырева И. В., Швецова И. В., Юдович Я. Э. Гигантокристаллический хлоритоид Приполярного Урала // Записки Всерос. Минерал. об-ва, 2005, № 4. С. 71—82.

5. Минералы. Справочник. Т. III, вып. 1. М.: Наука, 1972. С. 481—489.

 Озеров В. С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы, 1996. № 9. С. 28—37.

7. Сорока Е. И. Физико-химические условия образования хлоритоидных метасоматитов хребта Малдынырд (Приполярный Урал) // Ежегодник-1999. Институт геологии и геохимии им. Акад. А. Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 238—242.

8. Тимонина Р. Г. Петрология метаморфических пород Приполярного Урала. Л.: Наука, 1980. 102 с.

9. Фишман М. В., Голдин Б. А. Гранитоиды центральной части Приполярного Урала. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 108 с.

Специализация гранитных пегматитов Индэртинского поля Монгольского Алтая в свете свойственных им акцессорных минералов

С. И. Коноваленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск konov@ggf.tsu.ru

На южных склонах хребта Монгольский Алтай широко развиты пегматиты редкометалльной формации пространственно и генетически тесно связанные с массивами высокоглиноземистых гранитов гранит-лейкогранитовой формации (218±10 млн лет) коллизионного периода развития региона [1]. Наиболее крупным является Индэртинское рудное поле в среднем течении р. Булган-гол. Оно состоит из нескольких участков развития пегматитовых жил (Харгат, Шорот, Булгут и др.) в апикальной части Индэртинского гранитного плутона. Плутон имеет двухфазное строение. Его первая фаза представлена грубозернистыми порфировидными биотитовыми гранитами, вторая дополнительная мелкозернистыми двуслюдяными и мусковитовыми гранитами, с которыми уже непосредственно связаны аплиты и пегматиты. Часть пегматитовых тел залегает в биотитовых гранитах ранней фазы внедрения, однако основная их масса наблюдается за пределами плутона во вмещающих граниты метаморфических сланцах биотитового и двуслюдяного состава с силлиманитом, альмандином и ставролитом.

Пегматитовые жилы хорошо дифференцированы и содержат до шести зон. Краевой является аплитовая оторочка. Затем идет зона кварцполевошпатовой графики. Она сменяется зоной апографики и блокового полевого шпата. Центральным является кварцевое ядро. Первые сведения о минеральном составе пегматитов Индэртинского поля появились в начале 60-х годов XX века [2], позднее они изучались сотрудниками Томского государственного университета [3]. Выполненные работы показали, что пегматитам свойственна бериллий-тантал-ниобиевая минерализация и редкоземелльно-урановая минерализация. Рудными акцессорными минералами жил выступают безщелочной берилл, ильменит, ильменорутил, ферро- и манганоколумбит, эвкинит и бетафит, иттробетафит-(Ү), свинецсодержащий бетафит и ниобиотанталпирохлор. Обращает на себя внимание большой объем в пегматитах акцессорных минералов титана постоянное присутствие этого элемента во всех минерала Nb и Ta.

Частой примесью в них также являются W (до 15 мас.%) и U (до 30 мас. %). С кристаллохимической точки зрения установленная последовательность образования различных фаз Nb и Ta в пегматитах указывает на то, что каркасные минералы d-элементов в ходе кристаллизации сменяются слоистыми тех же d-элементов, а завершается процесс появлением каркасных оксидов p- и sэлементов. Подобная эволюция акцессорных минералов Nb и Ta отражает направленное изменение кислотно-щелочных условий с ростом щелочности к концу процесса кристаллизации. Повышенный фон щелочности на средних этапах формирования тантало-ниобатов при сравнительно высокой активности кислорода создал условия для появления в пегматитах уникального минерального вида с кристаллической структурой иксиолитового типа, но катионным упорядочением и доминантными Fe³⁺, Nb и Ti. Новый минеральный вид (Fe³⁺,Ta)(Nb, Ti) О₄ россовскиит стал пятым открытым на территории Монголии [4]. Установленная в пегматитах ассоциация рудных акцессорных минералов полностью отражает их Be-Nb-Y-U специализацию.

Литература

1. Борисенко А. С., Скурдин В. А., Лебедев В. И. и др. Металлогения рудного района Юго-Востока Горного Алтая и Северо-Западной Монголии. Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. XV. М.: Наука, 1988. С. 131—139.

2. Хасин Р. А., Чернявский В. И. Пегматиты среднего течения р. Булган-гол в Западной Монголии. Материала по геологии МНР. М.: Гостоптехиздат, 1963. С. 191–218.

3. Коноваленко С. И., Сазонтова Н. А., Бухарова О. В. Структурное положение, минеральный состав и особенности становления разноглубинных пегматитов Монгольского Алтая. Рудные месторождения. Минералогия. Геохимия. Томск: Томский гос. ун-т, 2000. С. 71—80.

4. Konovalenko, S. I., Ananyev, S. A., Chukanov, N. V., Rastsvetaeva, R. K., Aksenov, S. M., Baeva, A. A., Gainov, R. R., Vagizov, F. G., Lopatin, O. N., Nebera, T. S. (2015): A new mineral species rossovskyite, $(Fe^{3+},Ta)(Nb,Ti)O_4$: crystal chemistry and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals*, **42**, 825–833.

Гипергенные изменения ильменита: псевдорутилизация и лейкоксенизация

Г. К. Кривоконева, Н. И. Чистякова, И. Г. Быстров ФГБУ «ВИМС», Москва; g.krivokoneva@mail.ru

Несмотря на длительную историю изучения, изменения ильменита в зоне гипергенеза полностью не ясны до сих пор. Эта проблема представляет не только научный, но и сугубо практический интерес, поскольку вторичные изменения ильменита, широко проявленные во многих титаноносных россыпях, влияют на технологические свойства руд и качество товарной продукции.

Исторически первыми признаками гипергенного изменения ильменита послужили наблюдаемые изменения химического состава минерала, свидетельствующие об окислении железа и последующем выносе его из минерала с одновременным ростом содержания титана, а также присутствие в ассоциации с ильменитом лейкоксена — светлоокрашенных образований, состоящих в основном из тонкозернистых вторичных оксидов титана. Лейкоксен был признан конечным продуктом гипергенного преобразования (выветривания) ильменита, а сам процесс получил название процесса лейкоксенизации.

После открытия развивающегося по ильмениту минерала с идеализированной химической формулой Fe³⁺₂Ti₃O₉, названного псевдорутилом [1] и являющегося по существу реабилитированным аризонитом, стали различать две стадии преобразования ильменита: псевдорутилизации и лейкоксенизации.

Псевдорутил является высокодисперсным продуктом и замещает ильменит с образованием псевдоморфоз. По оптическим свойствам он весьма схож с ильменитом, вследствие чего псевдоморфозы псевдорутила по ильмениту при оптико-минералогическом анализе принимаются за ильменит. Однако минерал не только уверенно диагностируется, но и количественно измеряется методом рентгенографического фазового анализа, а при микрозондовом исследовании визуально различается на изображениях в обратно рассеянных электронах и идентифицируется по элементному составу.

Реальный химический состав псевдорутила отличается от идеализированного более низким содержанием железа, присутствием воды (по [2] — гидроксила) и отвечает формуле $\mathrm{Fe}_{2-x}^{3+}\mathrm{Ti}_{3}\mathrm{O}_{9-3x}(\mathrm{OH})_{3x}$. При $x = 0.333: 62.7 \% \mathrm{TiO}_{2}, 34.9 \% \mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}, 2.35 \% \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$. Химический состав псевдоморфоз зависит от соотношения в них массовых долей реликтового ильменита и новообразованного псевдорутила. Отсюда — кажущееся непрерывное изменение химического состава «ильменита». Проведенное нами исследование минерального состава рудных фракций ставропольских титаноциркониевых песков с применением методов рентгенографического фазового и электроннозондового анализов показало довольно высокую степень псевдорутилизации ильменита в рудах (отношение концентрации псевдорутила к содержанию ильменита в среднем 2.5:1), а также стабильность химического состава гомогенного псевдорутила и реликтового ильменита в псевдоморфозах.

Наибольший интерес представляет обнаруженное нами замещение самого псевдорутила вторичным рентгеноаморфным продуктом с содержанием $\text{TiO}_2 \sim 70 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 20-25 \%$, $\text{H}_2\text{O} \sim 4 \%$, который можно рассматривать как измененный гидратированный псевдорутил. Первоначально присутствие рентгеноаморфного железо-титанового оксидного материала в пробах было замечено по совокупности результатов количественного рентгенографического фазового и химического анализов, а затем соответствующие образования были обнаружены с помощью электронно-зондового исследования.

Никаких признаков замещения ни псевдорутила, ни гидратированного псевдорутила вторичными оксидами титана не замечено. Тонкозернистые агрегаты вторичных оксидов титана (по рентгенографическим данным — рутила и анатаза) наблюдались только в составе зерен лейкоксена в ассоциации с кварцем и слоистыми силикатами.

Полученные нами данные согласуются, с одной стороны, с представлениями Бейли с соавторами [3] о трехстадийности преобразования ильменита: пятнистый ильменит — аморфный оксид железа и титана — лейкоксен, а с другой стороны, — с механизмом фазовых преобразований, предложенным Греем и Ридом [4], согласно которому замещение ильменита псевдорутилом носит твердофазный характер, а образование лейкоксена является результатом инконгруэнтного растворения и переосаждения предшествующего окисленного вещества.

Вероятнее всего, обнаруженный нами рентгеноаморфный вторичный продукт изменения псевдорутила и является тем самым веществом, который непосредственно предшествует образованию лейкоксена, то есть является как бы протолейкоксеном.

Литература

1. Teufer G., Temple A. K. Pseudorutile – a new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the natural alteration of ilmenite // Nature, 1966. V. 211. P. 179.

2. Игнатьев В. Д. Твердофазный механизм лейкоксенизации ильменита // Литология полезных ископаемых, 1999. № 2. С. 213—218.

3. Bailey S. W., Cameron E. N., Spedden H. R., Weege R. J. The alteration of ilmenite in beach sands // Econom. Geol., 1956. V. 51. P. 263.

4. Grey I. E., Reid A. F. The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite // Am. Mineral., 1975. V. 60. P. 898-906.

Типоморфизм минералов редкометалльных месторождений для генетических и поисково-оценочных работ

И. И. Куприянова, А. В. Томашев, Р. Е. Рудаков ФГУП ВИМС им. Н. М. Федоровского, Москва; kuprijan@aha.ru.

Эффективность использования типоморфных свойств минералов является общепризнанной [1]. Приведём несколько примеров, полученных группой сотрудников ВИМСа.

1. Признаки глубинности рудообразования изучены на примере бериллиевых месторождений, связанных с гранитоидами абиссальной (4-6 км), мезоабиссальной (2.5-4 км) и гипабиссальной (1-2.5 км) фаций. Во флюорите, плагиоклазе и апатите абиссальных месторождении преобладает положительная аномалия Eu (Eu/Eu*>1). Для этих минералов из менее глубинных месторождений характерен дефицит Eu (Eu/Eu*<1) [2, с. 86-87].

2. Свойства флюорита из месторождений, сингенетичных щёлочно-гранитоидной, лейкогранитной и субщёлочно-гранитовой формациям, обнаруживают существенные различия [3]. Величина индикаторных отношений РЗЭ, концентрация центров Mn^{2+} и отношение Yb^{2+}/Eu^{2+} во флюорите позволяют устанавливать связь оруденения с интрузиями разных формаций. При этом необходимо учитывать состав субстрата, который накладывает свой отпечаток на эволюцию рудообразующих флюидов и соответственно — на свойства флюорита.

3. Танталовое и вольфрамовое оруденение локализуется в гранитных плутонах с многофазным строением (Забайкалье, Сихотэ-Алинь). В лейкогранит-аляскитовых комплексах II фазы в связи с грейзеновой стадией формируется W оруденение, а в субщёлочногранитовых комплексах III фазы проявления альбитит-грейзеновой стадии сопровождаются образованием Та руд. Более высокая концентрация ионов Mn²⁺ (336.7 г/т) во флюорите из танталовых руд отвечает их формированию при более высокой активности F на альбититгрейзеновой стадии по сравнению с грейзеновой

стадией, обусловившей образование вольфрамовых руд Mn²⁺ (72.0 г/т) [2, с 38—39].

4. Определение типа рудоносности гидротермальных месторождений Бурятии по свойствам флюорита [2, с 116—117]. Флюорит бериллиевых месторождений Бурятии (Ермаковское, Ауник, Амандак, Орот) отличается значениями отношения Yb/Eu > 10, а для флюорита плавиковошпатовых месторождений характерны значения Yb/Eu < 10.

5. Для некоторых рудных районов выявлены типоморфные признаки различия месторождений разного масштаба [2, с. 64-65].

Например, в Вознесенском районе по убыванию запасов (крупный, средний и мелкий) месторождения представлены рядом: Пограничное и Лагерное месторождения и рудопроявления Контактовое и Новоселище. От крупных к средним и мелким объектам во флюорите понижаются значения HLn/LLn (TR_Y/TR_{Ce}), Mn^{2+} и TR²⁺ и повышаются отношения La/Yb и содержание Eu, а также частота встречаемости центра Mn²⁺ в тонких вростках кальцита. Таким образом, при формировании крупных месторождений по сравнению с мелкими проявлениями более интенсивно проявлены высокотемпературные стадии.

6. Также выявлены свойства ряда минералов, характерных для бедных и богатых руд.

Например, для Nb-Та щелочных кварц-полевошпатовых метасоматитов Зашихинского и Улуг-Танзекского месторождений признаками различной продуктивности служат люминесцентные свойства микроклина, альбита, циркона и ЭПР кварца [2, с. 33—34].

Отличие флюорита богатого Ермаковского месторождения от бедных бериллиевых руд других месторождений Бурятии фиксируются по распределению РЗЭ и фотолюминесценции [2, с. 105—111].

7. В ряде случаев различие свойств генераций флюорита позволяет уточнять условия стадийности рудообразования. Ранние генерации флюорита месторождения Наран отличаются минимальными значениями отношения La/Yb и содержания La [2, с. 114—115].

На Малышевском месторождении флюорит рудного этапа отличается резко повышенным содержанием ионов Mn²⁺ по сравнению с флюоритом пострудного этапа [2, с. 78].

Литература

1. Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. Москва: Наука, 1980. 302 с.

2. Куприянова И. И., Кукушкина О. А. Типоморфизм минералов и геолого-генетические модели эндогенных редкометалльных месторождений. «Минеральное сырьё», №12. Москва: ВИМС. 2001. 145 с.

3. Куприянова И. И. и др. Вариации распределения РЗЭ во флюорите как индикатор геолого-генетических особенностей месторождений, связанных с различными магматическими формациями // Петрология. 2002, том 10, № 3. С. 312—336.

Роль процессов субдукции в образовании алмазов перидотитового парагенезиса из кимберлитов Якутии

А. М. Логвинова^{1,2}, Р. Вирт³, А. А. Томиленко¹, Т. А. Бульбак¹, Л. А. Тэйлор⁴, Н. В. Соболев^{1,2}

¹ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск; *logv@uiggm.nsc.ru* ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск
³ Геологический центр, Потсдам, Германия
⁴ Планетарный Институт наук о Земле. Университет Теннесси, Ноксвилл, США

По мнению большинства исследователей, многие мантийные эклогиты, в том числе и алмазоносные, образовались из материала древней океанической коры в результате субдукционных процессов. Однако в настоящее время появились данные, свидетельствующие о том, что и некоторые алмазоносные перидотиты, аналогично эклогитам, образовались в результате субдукции [2]. Первые данные о существовании глубинных пород, образованных из субдуцированного материала океанической (и частично континентальной) коры были получены по результатам изучения изотопного состава углерода алмазов из этих пород [3, 4]. Изучение эклогитов Якутии выявило несколько дополнительных показателей, свидетельствующих о субдукционном происхождении пород. Например, положительные Еи аномалии в гранате и омфаците, включенных в алмазе; необычно высокие отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr [6].

Алмазоносные перидотиты встречаются в кимберлитовых трубках чрезвычайно редко. Как правило, они полностью серпентинизированы. Находка исследованного нами неизмененного алмазоносного пиропового перидотита из трубки Удачная является уникальной. Ксенолит состоит из зерен энстатита и пиропа. Несмотря на небольшой размер и вес ксенолита (10.5 г), он содержит более 30000 мелких бесцветных алмазов размером от 10 до 700 мкм. Методом рентгеновской томографии высокого разрешения получены 2D и 3D изображения распределения минералов (в том числе и алмазов) в объеме ксенолита. Установлено, что алмазы составляют 9.5 об. %, энстатит — 38 об. %; пироп — 35 об. %, сульфиды — около 4 об. %). Алмазы и сульфиды приурочены к одной зоне. Ранее изотопными и ИК-Фурье спектроскопическими исследованиями показано, что алмазы в изученном гранатовом перидотите характеризуются резко облегченным изотопным составом углерода ($\delta^{13}C_{cp.} = -22.9 \%$) и незначительными концентрациями примеси азота, менее 15 ррт. Азот находится в агрегированной форме [1]. Основную информацию о среде образования алмазов несут заключенные в них наноразмерные полифазные включения [5]. Методом просвечивающей электронной микроскопии, включающей электронную дифракцию и аналитическую электронную микроскопию, получены новые данные по составу флюидных включений в алмазах и составу фаз в межзерновом материале, к которому приурочены алмазы из вышеуказанного ксенолита. Наноразмерные включения внутри алмазов в основном представлены силикатными, сульфидными и флюидными фазами, обогащенными Cl и K, а также графитом. В подчиненном количестве отмечены карбонатные и солевые фазы. Среди карбонатов выявлены Ва-, К- содержащие Са, Мд-карбонаты. Сульфиды в основном представлены Ni-сульфидом, реже пентландитом. В ассоциации с сульфидами впервые диагностирован К-содержащий силикат группы миларита. Методом хромато-масс-спектрометрического анализа на приборе SCION SQ Premium (Bruker) исследован сложный состав летучих компонентов в алмазах, который характеризуется присутствием метана, 47 алифатических и циклических углеводородов, более 60 кислородсодержащих углеводородов, азот- и серосодержащих соединений (17 и 16 соответственно), а также CO₂, H₂O, Ar и He.

Немантийные значения δ^{13} С бесчисленного количества алмазов в совокупности с высокой степенью агрегации азота в них и определенным составом флюидных включений, свидетельствуют о том, что процесс образования алмазов в изученном ксенолите является одноактным, а флюид, метасоматизирующий ультраосновной субстрат, обладал коровыми метками.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 16-05-00841а.

Литература

1. Логвинова А. М., Тэйлор Л. А., Федорова Е. Н., Елисеев А. П., Вирт Р., Ховарт Дж., Реутский В. Н., Соболев Н. В. Уникальный ксенолит алмазоносного перидотита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия): роль субдукции в образовании алмазов// Геология и геофизика, 2015, Т. 56 (1–2). С. 39–415.

2. Тэйлор Л. А., Специус З. В., Уизли Р., Спикуцца М., Вэлли Д. У. Океанические протолиты алмазоносных перидотитов: свидетельство их корового происхождения на примере Якутских кимберлитов // Геология и геофизика, 2005, Т. 46. № 12. С. 1198—1206.

3. Соболев Н. В., Галимов Е. М., Ивановская И. Н., Ефимова Е. С. Изотопный состав алмазов, содержащих кристаллические включения //ДАН СССР, 1979, Т. 249. С. 1217—1220.

4. Deines P., Harris J. W., Spear P. M., Gurney J. J. Nitrogen and 13C content of Finch and Premier diamonds and their implications // Geochim. Cosmochim. Acta., 1989, V. 53, P. 1367–1378.

5. Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Sobolev N. V. Nanometer-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // Eur. J. Mineral., 2008, V. 20, Special issue on Diamonds. P. 317–331.

6. Taylor L. A., Anand M. Diamonds: Time capsules from the Siberian mantle // Chem. Erde, 2004, V.64. P. 1-74.

U-Pb-возраст и геохимические особенности циркона Пижемского титанового месторождения (Средний Тиман)

А. Б. Макеев¹, С. Г. Скублов^{2,3}, А. О. Красоткина³, О. М. Жиличева¹

¹ИГЕМ РАН, Москва; *abmakeev@igem.ru* ²ИГГД РАН, ³НМСУ «Горный», Санкт-Петербург; *skublov@yandex.ru*

Впервые проведено локальное датирование (U-Pb метод, SHRIMP-II в ЦИИ ВСЕГЕИ) циркона из титановых руд Пижемского месторождения выделенного из немагнитной лейкоксеновой фракции технологической пробы весом 250 кг, собранной из рядовых проб 21 разведочной скважины в Ю-З части месторождения. Размерность кристаллов варьирует от 60 до 270 мкм, примерно половина из 35 изученных зерен изометричные, другие — слабо удлиненные с К_{уд} от 1.4 до 3.1. Цвет кристаллов циркона водяно-прозрачный, бледнои темно-розовый и бледно-желтый. Изометричные кристаллы чаще водяно-прозрачные и бледножелтые с плохо выраженной зональностью или без неё. Удлиненные кристаллы циркона, как правило, в катодолюминесценции (CL) имеют магматическую осцилляционную зональность. Цвет катодолюминесценции голубой, желтый, аномально иттриевые цирконы демонстрируют пятнистую картину СL в зеленых тонах. Установлен широкий разброс значений U-Pb возраста в интервале от 2740 до 571 млн лет. Датировки объединились в три совокупности: неопротерозойские (5 точек), мезопротерозойские (26 точек), архейские (3 точки) с выраженным полимодальным распределением максимумов в интервалах 600, 900, 1000—1600, 1600—2000 и 2660—2740 млн лет.

Содержание редкоземельных и редких элементов в цирконе определялось на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН по стандартной методике. Среди циркона выделены высокоиттриевые и умеренно иттриевые разновидности. В цирконах Пижемского месторождения отмечается повышенное содержание титана, которое дает высокую расчетную температуру кристаллизации от 668 до 994 °С (среднее значение 806 °С). Такая температура характерна для коровых магматических пород. Установленная высокая корреляция (r = 0.99) содержания Ti и Nb в цирконе подтверждает вероятность того, что источником циркона Пижемского месторождения могли служить щелочно-ультраосновные породы (лампрофиры), широко распространенные на Среднем Тимане.

Проведен сравнительный анализ данные по геохимии и U-Pb-возрасту циркона Пижемского титанового месторождения с таковыми для циркона из полиминерального проявления Ичетъю и лампрофиров Четласского Камня Среднего Тимана, предполагаемого коренного источника рудного вещества для Пижемского месторождения. Материалом и коренным источником рудного вещества, очевидно, были не только лампрофиры, вероятно флюидизаты дренировали тиманский фундамент с большой глубины. Результаты определения возраста циркона показали, что в выборке присутствуют только несколько зерен с самыми молодыми датировками 591-572 млн лет. Отсутствие фанерозойского циркона свидетельствует о том, что сама титаноносная толща более древняя, чем считалась ранее (средний девон), ее возраст следует считать докембрийским. Полученные данные согласуются с результатами исследования возраста и геохимии циркона из вышележащего конглобрекчиевого горизонта [1-3] проявления Ичетью. Для установления меры генетических связей и возможного источника вещества циркона проведен факторный анализ, в котором в качестве признаков использованы состав и свойства циркона Пижемского месторождения, лампрофиров Четласского Камня и проявления Ичетью. Результат факторного анализа для 54 зерен циркона показывает, что поля с фигуративными точками всех совокупностей циркона в значительной степени пересекаются. Это доказывает единый источник циркона двух промышленных объектов и лампрофиров, при этом циркон мог поступать из разных по глубине уровней нижележащего кристаллического фундамента. Доказательством того, что источник циркона глубинный, а не латеральный, является отсутствие на современной эрозионной поверхности Тимана пород древнее 1 млрд лет. Кроме того, Y-P-REE геохимическая специализация циркона Тимана отсутствует в магматических и осадочных породах Урала и Балтийского щита.

Установлен единый геохимический тип для циркона из всех трех объектов сравнения, для них характерен одинаковый тренд гетеровалентного изоморфизма ксенотимового типа $(Zr+Si)^{4+} \rightarrow$ $(Y+REE)^{3+}+P^{5+}$. В каждом из трех объектов для большинства зерен характерно относительно низкое содержание Y + REE в интервале от 150 до 4000 ppm, однако в каждом из них присутствует более 10 % зерен циркона с аномально высоким суммарным содержанием этих элементов до 1—3.5 мас. %, коррелирующих с содержанием Р. Таким образом, можно говорить об особом «тиманском» типе иттрий-фосфор-редкоземельного циркона, представляющего промышленный интерес.

Литература

1. Макеев А. Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия, 2016. № 1. С. 24—49.

2. Макеев А. Б., Баянова Т. Б., Борисовский С. Е., Жиличева О. М. Состав, изотопный U-Pb возраст и источник циркона полиминерального проявления Ичетью (Средний Тиман) // 3PMO, 2015. № 6. С. 9—18

3. Макеев А. Б., Борисовский С. Е., Баянова Т. Б., Жиличева О. М., Скублов С. Г. Уникальные иттриевые цирконы полиминерального проявления Ичетью // Минералогия, 2015. № 4. С. 29—46.

Импактные алмазы в аллювии рек Северного и Среднего Урала

Б. А. Мальков¹, И. В. Швецова², С. С. Шевчук³

¹СГУ, Сыктывкар

^{2,3}ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; ssshevchuk@geo.komisc.ru

Длительные поиски россыпных месторождений Уральских высококачественных алмазов и их предполагаемых местных кимберлитовых первоисточников на Урале сопровождались трудоёмкими тематическими исследованиями мелких (<1 мм) алмазов. Для чего в Пермском университете была разработана специальная методика обогащения проб и диагностики алмазов различных генотипов: эндогенных и импактных [1].

Оказалось, что среди 105 найденных в многочисленных пробах аллювия мелких алмазов в бассейне р. Вишеры и р. Яйвы присутствуют около 20 % импактных «сланцеватых» алмазов, которые могут принадлежать к трём известным науке их разновидностям: апографитовым («якутитам»), апоугольным («тогоритам») и апошунгитовым («карбонадо») [2—5]. Для сланцеватых алмазов характерна уплощённая форма с неровной поверхностью. На плоских поверхностях зёрен наблюдается своеобразная ячеистая скульптура. Местами небольшие площади поверхности покрыты «корочками» с каплевидно-холмистой скульптурой. Слоистость «сланцеватых» алмазов исключительно тонкая и видна только под электронным микроскопом. Они имеют серую, белую или пятнистую окраску и характерный жирный блеск с шелковистым отливом [1]. Для них характерна сильная жёлто-оранжевая люминесценция. Они содержат включения графита. В них также присутствует в переменном количестве лонсдейлит, по данным рентгенографии [1]. Такие же особенности имеют и некоторые поликристаллические зерна неправильные формы [1].

На Северном Урале в пределах Республики Коми в истоках р. Илыч, правого притока р. Печоры в 4 километрах к северу от трассы Вуктыльского газопровода, в 2001 году Езерским и Озеровым была отобрана проба аллювия объемом в 1 м³. После обработки пробы на шейкере и бромоформирования мелкой фракции в ней был обнаружен один алмаз размером 1.0×0.7×0.6 мм, неправильной формы, слегка уплощённый. Цвет зерна темно-серый, неоднородный, участками до чёрного. Рентгенограмма свидетельствует о его поликристалличности и об отсутствии ясно выраженной текстурированности. Включений лонсдейлита в поликристаллическом обломке не обнаружено. Но такое случается и в попигайских апографитовых алмазах, когда преобладающей или единственной алмазной фазой в них становится кубическая модификация [5]. Автор этой уникальной илычской находки Езерский на основании полученных им аналитических данных предположил, что было найдено первое на Северном Урале зерно карбонадо. Но этот вывод нам представляется поспешным и требующим проверки апошунгитовой расплавной природы алмазного вещества всеми современными методами, описанными в нашей работе, посвящённой доказательству импактного апошунгитового генезиса классических карбонадо, представляющих продукт кристаллизации супергорячего углеродного расплава [2].

Первоисточники импактных алмазов на Урале не установлены, но ими могут быть глобальные импактокластические горизонты далёких закратерных выбросов из кайнозойских алмазоносных астроблем, таких как Рис (ФРГ), Попигайская и Карская (Россия), Чиксулуб (Мексика) и другие. Другим источником импактных алмазов могли быть некоторые разновидности метеоритов [6, 7]. Напомним, что импактные апографитовые алмазы были впервые установлены в 1888 г. русскими учёными Ерофеевым и Лачиновым в метеорите ахондрите Новый Урей [7]. Несколькими годами позже в 1891 г. алмазы были обнаружены американскими учеными Кёнигом и Футом в железном метеорите Каньон-Дьябло [7]. То есть, уже с конца 19 века нам известно, что алмазы образуются как в углистых хондритах и ахондритах, так и в железных метеоритах (типа метеорита Каньон-Дьябло, из кратера Барринджера в Аризоне) за счёт содержащегося в них углеродного вещества типа графита. В уреилитах и железных метеоритах кроме обычного алмаза присутствует также алмаз с гексагональной структурой — лонсдейлит [7], который впервые экспериментально был получен вместе с обычными алмазами из графита в ударных волнах при давлении порядка 1 млн. атмосфер американскими учеными [7]. Первооткрыватели метеоритных алмазов и россияне, и американцы полагали, что они обнаружили карбонадо [7].

Главной и пока нерешенной проблемой на Урале является поиск древних палеозойских импактных кратеров, модифицированных позднейшими (постимпактными) тектоническими процессами. Реликты импактных алмазов, наряду с другими высокобарными, но более обильными в породах импактными минералами, такими как рейдит, бадделеит, акаогит, являются важнейшими индикаторами при распознавании генетической природы кольцевых морфоструктур, присутствующих на всем протяжении Уральского мобильного пояса. Кожимская и Берёзово-Колвинская крипоастроблемы на Приполярном и Северном Урале представляют в этом аспекте для нас наибольший интерес.

Литература

1. Лунёв Б. С., Осовецкий Б. М. Мелкие алмазы Урала. Пермь: Перм. ун-т, 1996. 128 с.

2. Мальков Б. А., Асхабов А. М. Импактное происхождение карбонадо // Изв. Коми НЦ УрО РАН. Вып. 2. Сыктывкар, 2010. С. 40—43.

3. Мальков Б. А., Езерский В. А. Якутит и тогорит — импактные скрытокристаллические разновидности природных алмазов // Углерод: Минералогия, геохимия и космохимия. Мат-лы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 51—53.

4. Мальков Б. А., Езерский В. А. Карбонадо — импактная апошунгитовая скрытокристаллическая разновидность природных алмазов // Углерод: Минералогия, геохимия и космохимия. Мат-лы Международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 57—59.

5. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы / В. Л. Масайтис (ред.), М. С. Мащак, А. И. Райхлин, Т. В. Селивановская, Г. И. Шафрановский. СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.

6. Юдин И. А. Изменение минеральных индивидов в каменных метеоритах // Минералогия и минералогическая кристаллография: Труды совещания по минералогической кристаллографии, посвящённого памяти Е. С. Федорова. Свердловск, июнь, 1969 г. Издание института, 1971.-С. 238—248.

7. Вдовыкин Г. П. Алмазы в метеоритах. М.: Наука, 1970. 127 с.

Ильваит в рудах Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал)

С. А. Онищенко

ЗАО «Голд Минералс», Сыктывкар; osa@goldmin.ru

Парнокское железо-марганцевое месторождение гидротермально-осадочного генезиса приурочено к терригенно-карбонатным отложениям качамылькской серии средне-позднеордовикского возраста. Рудоносной является парнокская толща, сложенная известняками, алевритистыми известняками, углеродисто-глинисто-кремнистыми известковыми сланцами. Рудные залежи состоят из переслаивающихся между собой линзовидных пластов марганцевых (преимущественно родохрозитовых) и железных (магнетитовых) руд мощностью 0,1—6 м, разделенных прослоями известняков [3].

Марганцевые руды сложены родохрозитом, манганокальцитом, тефроитом, сонолитом, аллеганитом, родонитом, парсеттенситом, кариопилитом, бементитом, Mn хлоритом, спессартином и другими минералами; особую разновидность составляют оксидно-силикатно-карбонатные руды, в составе которых наряду с родохрозитом в значительном количестве присутствуют пирохроит и гаусманит, а среди силикатов преобладает гагеит. Текстура руд преимущественно полосчатая [1, 2].

Железные руды сложены магнетитом микротонкокристаллического строения с преобладающим размером зерен 0,02—0,05 мм, в подчиненном количестве присутствуют гриналит, стильпномелан, сидерит, кальцит, ильваит, ферробементит (железистый аналог бементита), миннесотаит (железистый аналог талька), а также шамозит. Постоянной примесью являются углеродистое вещество и сульфиды. Как правило, железные руды имеют резкие границы с марганцевыми рудами и вмещающими породами. Текстура руд массивная, полосчатая, реже оолитовая [1, 2].

Ильваит, минерал состава $CaFe^{2}{}_{2}Fe^{3+}(Si_{2}O_{7})O$ (OH), образует в магнетитовой руде зерна неправильной формы размером 0,05—0,4 мм. Присутствует в гриналитовых скоплениях в виде рассеянной вкрапленности, иногда совместно с гриналитом слагает отдельные зонки в концентрическизональных образованиях. В некоторых случаях гнезда гриналита пересекаются прожилками ильваита. Отмечено развитие ильваита в виде пойкилобластов неправильной формы, включающих выделения магнетита, кроме того, ильваит присутствует в секущих карбонатных прожилках.

В целом, можно отметить, что ильваит развивается преимущественно на поздней стадии метаморфических преобразований руд.

Обычно содержание ильваита в рудах не превышает 1—2 %, но изредка встречаются жилообразные скопления ильваита в виде зернистых масс черного или темно-зеленого цвета, где его содержание составляет 60 %. Мощность ильваитовых скоплений достигает 0,4 м, контакты с окружающей магнетитовой рудой постепенные. Ильваит сопровождается гриналитом, карбонатом и стильпномеланом, а магнетит присутствует не всегда. Размеры зерен ильваита составляют 2—8 мм, круп-



Черные кристаллы ильваита в белом кальците. Обр. ПВ-10В-57.6

ные ограненные кристаллы отмечены в срастании с кальцитом (см. рисунок).

Состав мелких выделенй ильваита в магнетитгриналитовых скоплениях (электронно-зондовый анализ, мас. %): SiO₂ – 28.35, Fe₂O₃^{общ} – 55.20, МпО^{общ} — 1.36, СаО — 13.05, сумма — 97.96 [1].

Кристаллически-зернистый ильваит отличается повышенным содержанием марганца (обр. ПВ-10В-57.6, химический анализ, мас. %): SiO₂ — 28.63, $TiO_2 - 0.09$, $Al_2O_3 - 0.52$, $Fe_2O_3 - 22.41$, FeO – 25.47, MnO – 5.69, MgO – 0.59, CaO – 12.68, $Na_2O - 0.08, K_2O - 0.08, H_2O^+ - 3.07, CO_2 - 0.45,$ сумма — 99.76.

Характерные пики на дифрактограмме (обр. ПВ-37-135.1): 7.20, 6.45, 3.88, 3.24, 2.85, 2.71, 2.65, 2.42, 2.38, 2.33, 2.16, 2.10, 1.960, 1.905, 1.890, 1.740, 1.710 Å.

Литература

1. Брусницын А. И. Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПб.: С.-Петерб. гос. ун-т. 2015. 116 с.

2. Герасимов Н. Н., Наседкина В. Х., Онищенко С. А., Шишкин М. А. Минеральный состав руд Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал, Россия) // Геология руд. месторождений. 1999. T. 41, № 1. C. 84–96.

3. Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология руд. месторождений. 1995. Т. 37, № 5. С. 445-456.

Наноморфология зерен пирита из туфогравелитов хр. Сабля

Н. Н. Пискунова¹, Н. Ю. Никулова¹, Л. Ю. Крючкова², С. И. Исаенко¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия ²СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия piskunova@geo.komisc.ru

В верхнерифей-вендских лаптопайских туфогравелитах хр. Сабля было описано четыре морфологических разновидности пирита [1], в том числе обломки кубических кристаллов и зерна сложенные фромбоидальными микроконкрециями. На поверхности зерен пирита обнаружены микровключения висмутина, ковеллина, монацита, галенита, миллеррита, барита и примазки мусковита.

В настоящей работе представлены полученные впервые наноразмерные морфологические характеристики поверхности и микротомография зерен пирита из туфогравелитов хр. Сабля. Исследования проводились в ЦКП «Геонаука» (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT). Микротомографические исследования проводились в ресурсном центре «Геомодель» (СПбГУ, Санкт-Петербург).

Некоторые кубические зерна имели мелкокавернозную выщелоченную поверхность и первоначальной гипотезой было микробиологическое растворение. Реликтовые грани октаэдра этих кристаллов оказались сплошь покрыты гексагональными ямками, имеющими общую кристаллографическую ориентацию. Диаметр ямок не достигает одного микрометра, они плотно расположены, такая высокая плотность маловероятна для винтовых дислокаций. Формирование на поверхности {111} кристалла пирита не треугольных, а шестиугольных ямок, свидетельствует о высокой скорости образования изломов. Это, в свою очередь, может наблюдаться при высокой степени недосыщения раствора [1] и при воздействии каких-либо каталитических факторов. Тот факт, что ямки имеют четкие кристаллографические очертания, а также их глубина, свидетельствуют о равновесии, то есть завершенности процесса, когда в недосыщенной среде напряженные участки структуры из приповерхностной области грани полностью удалены. Сложно представить достижение подобного равновесия при растворении с участием микроорганизмов, однако полностью их участие исключать нельзя. Бактерии могли понижать энергию активации растворения и способствовать формированию многоугольных ямок. Реликтовые грани куба таких кристаллов, не так плотно изъязвлены, в отличие от граней октаэдра. Растворение при активном участии микроорганизмов происходило бы равномерно на всех гранях, в этом отношении грань куба даже предпочтительнее, поскольку по плотности плоских сеток она не сильно отличается от октаэдра, но в отличие от последнего не так значительно заражена примесями.

В целях внесения ясности в вопрос о механизмах растворения, были проведены микротомографические исследования. В результате внутри зерен пирита обнаружены микровключения минералов, имеющих плотность выше плотности пирита (рис. 1). Размеры обнаруженных включений подтверждают гипотезу растворения поверхности граней пирита на гетерофазных приповерхностных включениях размером до полумикрона.



Рис. 1. Стрелкой показано скопление твердых гетерофазных примесей в объеме зерна пирита (микротомография, фаза пирита на изображении вычтена)

Изучение минеральных фаз с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС, LabRam HR 800, Horiba), показало наличие в зернах пирита множества микровключений мусковита, кварца, гематита, гетита. Галенит, который существенно плотнее пирита, диагностированный ранее, с помощью КРС обнаружить не удалось.

На СЭМ-изображениях зерен пирита, сложенных шаровидными микроконкрециями с фромбоидальными ядрами. Они в свою очередь сложены микрокристаллами, представляющими собой, как мы полагаем, пиритизированные клетки сульфатредуцирующих бактерий [3]. При сканировании с помощью атомно-силового микроскопа обнаружено, что средний диаметр слагающих фромбоэдры кристаллов 700 нм, и лишь некоторые из них имеют шаровидную форму (рис. 2). Хорошо видно, что твердые включения, диаметром до 100 нм, прочно захвачены поверхностью, то есть образовались раньше, чем пирит. На тот факт, что пирит отлагался последним, также указывает отсутствие резких границ между микрокристаллами (рис. 2).

Участки поверхности, расположенные рядом с ядром конкреций, также содержат включения. Некоторые из них представляют собой кристаллы призматического габитуса (рис. 3). По характеру обтекания их ступенями роста видно, что после осаждения этих кристаллов, происходило дорастание поверхности. Ширина кристаллов на рисунке 3 около 60 нм, высота возвышения их над поверхностью — 14 и 18 нм.

С помощью АСМ также получены данные, которые могут свидетельствовать о том, что основной рост микроконкреций проходил во время уплотнения осадка в стадию диагенеза. Во-первых, обнаружены участки с плотным расположением зерен, имеющие «конформные» границы и разнонаправленную штриховку. Также в наноразмерном масштабе обнаружены следы пластических деформаций, протекавших в этот период. В частности, получено АСМ-изображение двойникового (?) шва на пирите. Благодаря тому, что метод АСМ может давать информацию о плотности участков поверхности, удалось продемонстрировать, что в области шва имеется сложная система чередования прочных и менее прочных участков. Таким образом, в данном зерне двойниковый шов представляет собой ослабленную зону в структуре кристалла практически микрометровой ширины.

Кристаллы пирита, имеющие участки ровных граней, также изучены с помощью ACM. В наноразмерном масштабе они имеют равномерную пористость по всей поверхности, размер пор — от 30 до 70 нм (рис. 4). Несмотря на то, что размеры бак-



Рис. 2. СЭМ и АСМ-изображения ядер микроконкреций пирита



Рис. 3. АСМ-изображения твердых включений в ядре фрамбоидального пирита.



Рис. 4. СЭМ-изображение обломка кубического кристалла пирита. АСМ-изображения «ровных» участков на его гранях

терий существенно больше размеров пор, мы полагаем, что их участие в образовании нанопористой поверхности пирита основное.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы РАН № 15-18-5-45, программы УрО РАН № 15-18-5-46 и гранта РФФИ № 14-05-00592а.

Литература

1. Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В. Фрамбоидальный пирит из туфогравелитов лаптопайской (?) свиты в северной части хр. Сабля // «Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения 2016)» Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар. Геопринт. 2014. С. 29—31.

2. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, практика. Пер. с англ. М.: Мир. 1990. С. 327—347.

3. Виноградов В. И., Беленицкая Г. А., Буякайте М. И. и др. Изотопные признаки условий накопления и преобразования соленосных пород нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Сообщение 1. Изотопный состав серы // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 1. С. 96–110.

Внутреннее строение самородного золота Берентальского рудного поля (Яно-Колымский золотоносный пояс)

Н. Н. Позднякова

ФГУП ЦНИГРИ, Москва; natali-silver@rambler.ru

Изучение внутреннего строения самородного золота методом многократного последовательного (до 4 раз) структурного травления полированных срезов монтированных золотин раствором Cr₂O₃ в HCl в совокупности с определением состава золота методом микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) показывает разнообразие первичных структур, свидетельствует о различных условиях отложения золота и его последующего эпикристаллизационного преобразования.

Особенности внутреннего строения золота Берентальского рудного поля, расположенного на юго-восточном фланге Яно-Колымского золотоносного пояса в пределах Хурчан-Оротуканской золотоносной зоны и приуроченное к Берентальской интрузивно-купольной структуре, изучено на примере четырёх рудопроявлений.

На рудопроявлении Фронт (южный эндоконтакт Берентальского интрузива), в интенсивно березитизированных и грейзенизированных гранитпорфирах присутствует высокопробное (934-965 ‰) золото зернистого двойникового строения с высоким содержанием (мас. %) примесей Си (0,08-0,21), Ві (0,12-0,31), Нд (0,12-0,45) и Те (0,05-0,08). На участке наблюдаются частицы средней (836-882‰) пробности с признаками диффузионного преобразования (872—946 ‰), при котором относительно высокопробные зоны могут занимать более 75 % площади золотин. Более глубокое диффузионное преобразование приводит к формированию частиц пористого строения. Для этого золота характерны примеси (мас. %) Bi (0,08–0,29), Hg (0,10–0,51), Te (0,04–0,13). Otмечается более позднее, по времени образования, золото монозернистого строения пробности ~800-804 ‰ в срастании с теллуридами висмута и еще более низкопробное (670-702 %) золото. Для этого золота также характерны примеси (мас. %) Ві (0,06-0,21), Hg (0,03-0,43), Te (0,06-0,14).

Золото рудопроявления Плацдарм-1 (северный фланг рудной зоны Восточная, зона сульфиднокварцевой прожилково-вкрапленной минерализации) отличается большим разнообразием. Встречается высокопробное (917—960 ‰) золото зернистого строения и более низкопробное (834—860 ‰), преобразованное в результате диффузионных процессов с примесями (мас. %) Си (0,09—0,34), Нg (0,17—0,35), Те (0,02—0,07). Характерно присутствие низкопробного (690—759 ‰) золота зонального и неясно зонального строения с признаками диффузионного преобразования разной интенсивности с примесями Bi (0,05—0,14), Hg (0,05—0,19), Те (0,06—0,17). В нём также наблюдаются структуры дезинтеграции. Отмечаются агрегаты плохо раскристаллизованного коллоидного золота пробностью 604—661 ‰, в ассоциации с раздробленным арсенопиритом. Для него характерны примеси (мас. %) Те (0,06—0,12), Bi (до 0,33).

На рудопроявлении Плацдарм-2 (к югу от рудопроявления Плацдарм-1) в структуре золота средней (837—864 ‰) пробности проявлены следы дезинтеграции с заполнением межзёренных промежутков золотом более высокой пробности. В золоте присутствуют незначительные примеси Те, Cu и Hg (до 0,06 мас. %). Преобладает низкопробное (618—703 ‰) золото пятнисто-зонального строения значительно дезинтегрированное. При глубоком травлении выявляется неоднородность матрицы, что, возможно, является следствием неполной раскристаллизации гелей золота. Для низкопробного золота характерны примеси (мас. %) Cu (0,03—0,08), Te (0,04—0,12), Bi (0,05—0,22) и Hg (0,09—0,28).

Золото рудопроявления Кункуйское (южный фланг минерализованной зоны Восточная, зона прожилкования сульфидно-кварцевого состава) весьма низкопробное (417—488 ‰) высокосеребристое неяснозональное с примесями (мас. %) Те (0,10—0,23), Ві (0,06—0,33), Нg (0,08—0,30), единичными — Си (до 0,25). При глубоком травлении (3—4 травление) визуально наблюдается чёткая тонкая коррозионная высокопробная оболочка, которая даёт жёлтый оттенок частицам при изучении морфологии и завышение пробности при её определении пробирными иглами.

Особенности типоморфных признаков (внутреннее строение и состав) золота на рудопроявлениях Берентальского рудного поля позволяют отнести рассмотренное золото к нескольким разновозрастным продуктивным ассоциациям. К ранней сульфидно-сульфоарсенидной [1] ассоциации относится средне-высокопробное золото зернистого строения с признаками диффузионного преобразования, наиболее проявленное на рудопроявлении Фронт. К более поздней сульфотеллуридно-висмутовой [2] ассоциации относится низкопробное золото зонального и пятнисто-зонального строения, интенсивно дезинтегрированное с заполняющим межзерновые промежутки, ещё более низкопробным золотом, а также коллоидное слабо раскристаллизованное золото. К самостоятельной продуктивной ассоциации следует отнести высокосеребристое золото, наиболее проявленное на рудопроявлении Кункуйское и встречающееся в зонах дезинтеграции золота рудопроявления Плацдарм-2.

Приуроченность золота разных ассоциаций к разным рудопроявлениям позволяет предполагать неравномерный уровень эрозионного среза золото-редкометалльного совмещенного с золотосеребряным оруденения, наблюдаемого в пределах Берентальского рудного поля.

Литература

1. Соломенцева Л. А., Литвиненко И. С. Типоморфизм самородного золота золото-редкометалльного рудного проявления Фронт (Северо-Восток России) // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. 2015. № 2 (42). C. 28-39.

2. Гамянин Г. Н. Минералого-генетические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозоид. М.: ГЕОС, 2001. 222 с.

К онтогеническому анализу структур минеральных агрегатов

В. А. Попов

Институт минералогии УрО РАН, Миасс; popov@mineralogy.ru

В геологии принято различать магматические, метаморфические и осадочные горные породы [2]. Соответственно этой классификации создавались обзоры структур горных пород [4]. При рассмотрении терминов «порода», «структура», «магма», «метаморфизм» выясняется многозначность их понимания и определений [1].

Самое простое определение горной породы следующее: горной породой (петрографическим видом) называется минеральный агрегат определённого состава и структуры. В этом определении нет ни геологического окружения, ни геохимических особенностей породы. Информация о генезисе минерального агрегата, очевидно, должна находиться преимущественно в его структуре [6]. Из множества структурных признаков А. Н. Заварицкий [3] использовал величину зёрен, форму зёрен и их ориентировку. Формальное применение только этих признаков позволяет построить агенетичную классификацию структур минеральных агрегатов [5].

В природе многие минеральные агрегаты формируются в изменяющихся во времени условиях, с неоднократным появлением зародышей кристаллов минералов, с явлениями метасоматоза и перекристаллизации. Фактически в формально одном минеральном агрегате могут находиться два или более петрографических вида пород, «вложенных» друг в друга (например, гранит+грейзен). Следовательно, для генетической интерпретации

минерального агрегата необходимо рассмотреть его онтогенез.

Распространённым случаем неопределённости в геологических интерпретациях, по-видимому, является моделирование «абсолютного» возраста горных пород без онтогенического анализа минеральных агрегатов. Например, в Ильменских горах в разное время получены многочисленные определения абсолютного возраста горных пород по циркону, и ни разу не приведены доказательства синхронности циркона с породообразующими минералами в целом или их частями. Этот пример практически характеризует неопределённую ситуацию с абсолютным возрастом в геологии.

Примером выхода из состояния неопределённости может служить структурный онтогенический анализ внешне сходных карбонатных пород — мрамора, кальцифира и карбонатита. Если считать мрамор и кальцифир метаморфическими породами, возникшими путём только перекристаллизации, то все минералы в них должны быть однородными полиэдрами, имеющими соответственную поверхность [5]. Если считать, что кальцифиры могут иметь в своём составе минералы, развившиеся метасоматическим путём по карбонатной матрице, то эти минералы должны иметь идиоморфные по отношению к карбонатам поверхности и ростовую анатомию. Наконец, если карбонатитами считать только магматические карбонатные (по



Рис. 1. Лазурит-кальцитовый карбонатит. На минеральных индивидах только индукционные поверхности одновременного роста. Малобыстринское месторождение

преобладанию) породы, то все минералы должны иметь ростовую анатомию и индукционные поверхности одновременного роста друг с другом, и зародыши должны возникнуть одновременно во всём объёме агрегата (породного тела).

Онтогенический анализ структур минеральных агрегатов во многих случаях даёт принципиально другое моделирование генезиса горных пород по сравнению с «устоявшимися» представлениями. Так, лазуритовую минерализацию принято считать везде метасоматической. На Малобыстринском месторождении мной найдены лазуритовые карбонатиты (рис. 1), где лазурит имеет только индукционные поверхности одновременного роста с кальцитом и признаки одновременного зарождения индивидов во всём объёме минерального агрегата. На примере Кучинского проявления рубина на Южном Урале можно продемонстрировать индукционные поверхности одновременного



Рис. 2. Индивиды корунда из кальцитового карбонатита. Все поверхности — индукционные. Кучинское проявление рубина

роста корунда (рис. 2) с кальцитом в карбонатитовых телах.

Онтогенический анализ структур минеральных агрегатов должен стать базовым при генетическом моделировании во многих областях естествознания.

Литература

1. Геологические тела (терминологический справочник). М.: Недра, 1986. 334 с.

2. Геологический словарь. Т. 1. М.: ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1960. 402 с.

3. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 479 с.

4. Половинкина Ю. Ир. Структуры и текстуры изверженных и метаморфических горных пород. Т. 1. М.: Недра, 1966. 424 с.

5. Попов В. А. Практическая генетическая минералогия. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 167 с.

6. Фёдоров Е. С. О новой группе изверженных пород // Изв. Москов. сельхоз. ин-та, 1896. Т. II, кн. 1. С. 168—187.

Изотопия серы сульфатных минералов пещер Урала

С. С. Потапов¹, О. Я. Червяцова², С. А. Садыков¹

¹Институт минералогии УрО РАН, Миасс; *s_almazov@74.ru* ²ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», Иргизлы; *kittary@yandex.ru*

Целью исследований является построение модели минерало- и спелеогенеза на основе изучения изотопного состава серы первичных и вторичных минеральных отложений. Отбор образцов и проб сульфатных минеральных образований для исследований проводился в Кунгурской и Киндерлинской пещерах. Минералогические и изотопные исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс). Диагностика минералов выполнена на дифрактометре ДРОН-2.0, СиКа-излучение. Определение изотопного состава серы проведено на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage производства фирмы Thermo Finigan, coпряжённом с элементным анализатором ЕА Flash1112 и интерфейсом ConFlo III. Погрешность анализа равна 0,27 ‰, CDT.

Кунгурская пещера (Пермский край, г. Кунгур) расположена в Среднем Предуралье и является пещерой сульфатного карста. Основная часть полостей заложена в ледянопещерской пачке иренского горизонта кунгурского яруса нижней перми. Изучены минералы первичной осадочной (эвапоритовой) толщи из гипсов и ангидритов и вторичные (новообразованные) сульфатные минеральные образования, включающие криогенную гипсовую муку, мирабилит-гипсовый «пух» и современные кристаллы гипса.

Киндерлинская пещера (Республика Башкортостан, Гафурийский район) карбонатного карста расположена в пределах Западно-Уральской внешней зоны складчатости, заложена в западном крыле Ташастинской синклинали, в известняках фаменского яруса верхнего девона. Для Киндерлинской пещеры характерно аномально широкое, по сравнению с другими известными нам карбонатными пещерами Урала, распространение гипсовых отложений, хотя в стратиграфическом разрезе вмещающих и перекрывающих пород отложения сульфатов не известны. Типичные формы гипса в Киндерлинской пещере показаны на рис. 1.



Рис. 1. Различные типы вторичных гипсовых отложений Киндерлинской пещеры: (а) мелкозернистые гипсовые корочки; (б) прослои по трещинам; (в) волокнистые агрегаты «каменные цветы» (антолиты); (г) удлиненно-призматические кристаллы; (д) поликристаллические агрегаты, растущие в приповерхностном слое и (е) крупнокристаллические сростки внутри суглинков



Рис. 2. Вариации δ³⁴S для различных минеральных образований по R. R. Seal [1] и данные наших исследований изотопного состава серы сульфатных минералов Кунгурской и Киндерлинской пещер

Средний изотопный состав для различных серосодержащих минеральных образований по R. R. Seal [1] и данные наших исследований изотопного состава серы сульфатов Кунгурской и Киндерлинской пещер представлены на рис. 2.

Первичные хемогенно-осадочные породы (гипс и ангидрит) в Кунгурской пещере имеют изотопный состав δ^{34} S от +10,09 ‰ до +12,32 ‰, CDT, что соответствует типичному составу для нижнепермских морских эвапоритов. У новообразованных сульфатных минералов (гипса, мирабилита) не установлено достоверного изменения изотопного состава серы по сравнению с сульфатами коренных пород, что свидетельствует об их образовании в процессе растворения и переотложения первичной осадочной толщи.

В Киндерлинской пещере новообразованные сульфатные минералы характеризуются более лёгким изотопным составом серы δ^{34} S, варьирующим от -23,51 до -15,288 ‰, CDT. Подобный более лёгкий изотопный состав серы характерен для минеральных образований, являющихся продуктами бактериальной сульфатредукции. Предполагается формирование вторичного гипса из соединений органически-связанной серы битумного вещества вмещающих известняков, которая может окисляться в кислородных условиях до сульфатов с участием сероокисляющих (тионовых) бактерий.

Ранее нами отмечалось [2], что Киндерлинская пещера имеет набор морфологических элементов, характерных для гипогенного (артезианского) спелеогенеза по модели А. Б. Климчука [3]. На этом этапе сернокислотная коррозия могла играть определенную роль в формировании полостей, поддерживая растворяющую способность воды в закрытых от прямого притока экзогенной почвенной углекислоты условиях.

Литература

1. Seal R. R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2006. V. 61. №. 1. P. 633–677.

2. Червяцова О. Я., Потапов С. С. Гипсовые отложения Киндерлинской пещеры (Южный Урал) как возможный признак сернокислотного спелеогенеза // Спелеология и карстология. № 13. Симферополь, 2014. С. 17—30.

3. Климчук А. Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. 180 с.

Динамическая форма кристаллов минералов. Свободный рост

В. И. Ракин

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; rakin@geo.komisc.ru

Рост кристалла — неравновесный в макроскопическом масштабе процесс. Равновесные представления о форме кристалла: принцип Гиббса-Кюри, теорема Вульфа, принципы Ниггли, Хартмана-Пердока, Браве и Доннея-Харкера для растущего макроскопического кристалла в общем случае не применимы по ряду причин. Вопервых, не учитывается процесс роста, приведший к образованию реального макроскопического кристалла. Во-вторых, неоправданно большое значение отводится термодинамическому равновесию в природных системах кристаллизации в масштабах макрокристалла, которое случается кратковременно в ходе эволюции любой минералообразующей системы в Земной коре, либо не реализуется никогда. В-третьих, преувеличивается эффективность процессов преобразований формы кристалла при стремлении к термодинамическому равновесию, поскольку не учитывается роль флуктуаций термодинамических переменных при приближении к равновесию, средние значения которых могут достигать значительных величин, катастрофически замедляющих скорость равновесного преобразования формы кристалла. Наконец, в-четвертых, в рамках неравновесного процесса роста кристалла действует иной интегральный предельный принцип — минимума функции принуждения Дъярмати [1], а также его частные случаи — принципы минимума рассеяния энергии Онзагера и минимума производства энтропии Пригожина [2].

Формально в рамках неравновесной термодинамики эволюция макроскопической формы кристалла будет определяться решением вариационной задачи, например нахождения минимума производства энтропии в расчете на общую поверхность растущего кристалла, находящегося в окружении неоднородной среды кристаллизации. При этом подвижные граничные условия задачи описываются теоремой Минковского для выпуклого полиэдра [3]. Однако, этот путь трудно реализовать на практике в полной мере, поскольку он сопряжен с привлечением представлений о скоростях элементарных химических реакций в объеме среды и на поверхности кристалла, а также требует учета всех перекрестных процессов переноса в системе.

Одно из частных решений задачи о динамической форме растущего кристалла в макро-масштабе по нормальному механизму роста может быть получено с помощью теории поля и тензора устойчивости химических связей, связывающего диффузионный поток вещества из среды кристаллизации к поверхности кристалла с потоком вещества, встраивающегося в структуру кристалла и направленного по нормали к поверхности [4]. Важным граничным условием является кинетическое уравнение потока роста как векторной функции от кристаллографического направления нормали к растущей поверхности. Показано, что поверхности растущего кристалла являются поверхностями второго порядка, а наиболее общим решением является поверхность трехосного эллипсоида. Плоские грани кристалла представляют собой один из частных случаев.

Известно, что вся поверхность кристалла согласно его группе симметрии разделена на структурно-эквивалентные области. Грани одной простой формы, находящиеся в смежных областях, в реальных условиях демонстрируют физически независимый рост. Взаимодействие дислокационных ступеней роста с примесями или кластерами растущего вещества может быть описано пуассоновским процессом, который для одной простой формы кристалла приводит к гамма-распределению в законе приращения кристаллического вещества на разных структурно-эквивалентных гранях [5]. С помощью различных алгоритмов построения топологически разнообразных выпуклых полиэдров [6, 7, 8] можно перечислить все морфологические типы кристаллов, встречающиеся в природе и сложенные плоскими кристаллографическими гранями, а также поверхностями второго порядка. С учетом теоретических закономерностей приращения кристаллического вещества легко рассчитать эмпирические вероятности всех морфотипов реальных кристаллов при постоянстве внешних неравновесных условий кристаллизации [9]. Отклонение наблюдаемых частот встречаемости от теоретических может свидетельствовать о макроскопической симметрии питания кристаллов в ходе их роста в природе и охарактеризовать геологическую обстановку минералообразования в медленно изменяющихся в масштабе роста кристаллов геологических условиях.

С другой стороны, можно показать, что переходы между морфологическими типами кристаллов-многогранников в ходе роста (или растворения) описываются так называемым марковским процессом с непрерывным временем и дискретными состояниями. Для стационарных условий роста кристаллов марковский процесс эволюции морфотипов кристаллов в процессе их роста обладает свойствами единого неразложимого класса возвратных, непериодических состояний, характеризуется однородностью и эргодичностью, учитывая которые можно макроскопически достаточно полно описать морфологическое разнообразие динамических, включая и стационарные формы кристаллов, что показано нами на примерах природного алмаза и кварца.

Литература

1. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 303 с. 2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002, 461 с.

3. Минковский Г. Общие теоремы о выпуклых многогранниках // УМН, 1936, № 2. С. 55—71.

4. Ракин В. И. Криволинейные поверхности растворения как отражение физико-химических свойств структуры кристалла // Кристаллография, 2011. Т. 56, № 2. С 314—323.

5. Ракин В. И. Функция распределения прироста вещества при дислокационном росте кристалла // Кристаллография, 2016. Т. 61, № 2. С. 334—340.

6. Федоров Е. С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. С.-Петербург. минерал. об-ва, 1893. Ч. 30. С. 241—341.

7. Engel P. On the morphology of polyhedra // $3a\pi$. BMO, 1994. № 3. C. 20–25.

8. Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Реальные кристаллографические простые формы // ЗВМО, 2004. № 2. С. 112–120.

9. Ракин В. И. Октаэдры алмаза и принцип Кюри // Кристаллография, 2015. Т. 60, № 5. С. 816—825.

Динамическая форма кристаллов минералов. Высокопараметрическая горная порода

В. И. Ракин

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; rakin@geo.komisc.ru

Форма кристаллов в горной породе отличается от формы при свободном росте кристалла. Рассмотрим высокопараметрическую горную породу, располагающуюся на глубинах верхней мантии Земли и представляющую парагенетическую ассоциацию минералов, минеральный и гранулометрический состав которой отвечает физико-химическим условиям данной геологической среды. Можно уверенно утверждать, что в мантийной высокотемпературной минеральной системе в макроскопическом масштабе достигается минимум изобарно-изотермического потенциала Гиббса. Но, при этом, во-первых, в условиях дефицита свободного пространства принцип Гиббса-Кюри реализуется не для отдельного зерна, а для группы соседних зерен, а во-вторых, флуктуации свободной энергии в такой системе превышают среднюю поверхностную энергию зерна [1]. Поэтому в совокупности совместная поверхность минералов, насыщенная по интерстициям равновесным флюидом, должна напоминать структуру полиэдрической «сухой» мыльной пены, в которой в общем случае не обязана проявляться кристаллическая природа отдельных зерен, что часто наблюдается в мантийных гранат-оливин-пироксеновых ксенолитах из алмазоносных кимберлитов [1]. С указанными причинами связана объемная подвижность

высокопараметрической горной породы как гранулированной среды, и ее особые геофизические характеристики [2]. Структура такой горной породы определяет некоторые специфические закономерности алмазообразования. Важными свойствами структуры являются закон распределения контактов зерен, определяющий объемные соотношения трех типов интерстиций — пленок, каналов и узлов, в которых зарождаются и растут акцессорные минералы и алмазы, а также динамическая форма зерен-полиэдров.

Учитывая основополагающую роль энергетического фактора, влияющего на структуру высокотемпературной горной породы, можно предположить, что в результате механических взаимодействий между зернами, приводящих к дроблению, химических реакций минералов с активным многокомпонентным флюидом, в результате которых не только меняется форма зерен, но и происходит их срастание, а также в условиях быстрого достижения термодинамического равновесия в среде, структура породы определяется равновесным законом Больцмана для поверхностных энергий зерен. Такой же экспоненциальный закон лежит в основе теории равновесных флуктуаций Гиббса, играющих большую роль в данной термодинамической системе [3].

На основании высказанной гипотезы методом Монте Карло смоделирована равновесная горная порода и получено распределение координационного числа мономинеральных зерен. Теоретически можно показать, что координационное число зерен при использовании закона Больцмана описывается двухпараметрическим гамма-распределением, что и было подтверждено результатами моделирования. Установлено, что единый закон гамма-распределения применим и для полиминеральной системы, в которой средние размеры зерен разных минералов отличаются не более, чем в пять раз, а массовые содержания колеблются в широком интервале значений от 1,5 до 98,5 %. Среднее количество граней зерна-полиэдра (координационное число среднего зерна) составляет 15,7. Большое значение стандартного отклонения — 11,4 — отражает естественный широкий спектр частиц по площадям поверхностей, диктуемый экспоненциальным законом Больцмана. Индекс грани полиэдра, отражающий среднее число сторон, составляет 5,24. Все многогранники относятся к, так называемым простым, имеющим вершины только третьего порядка.

Расчеты, выполненные по данной упрощенной модели ансамбля экспоненциально распределенных по площадям поверхности контактирующих частиц, дают лишь приближенное значение координационного числа. Тем не менее, учитывая многокомпонентный полиминеральный состав мантийной породы с произвольными содержаниями минералов, результат можно считать удовлетворительным, поскольку не вызывает сомнения тот факт, что среднее координационное число для высокопараметрической равновесной алмазоносной горной породы должно превышать значение, полученное Г. С. М. Кокстером для случайной упаковки равновеликих сфер — 13,564 [4] и предел для регулярной упаковки пространства параллелоэдрами Федорова — 14 [5].

Кристаллизация октаэдрических алмазов происходит в межзерновых пространствах высокопараметрической горной породы. Согласно статистическим наблюдениям можно утверждать, что флуктуации свободной энергии в верхней мантии Земли не превышают поверхностную энергию кристаллов алмаза, которые сохраняют свою естественную огранку [1]. На основе принципа П. Кюри и полученных в рамках гипотезы структурных параметров мантийной породы составлены формулы расчеты степени диссимметрии морфотипов октаэдров алмаза и показано, что степень диссимметрии уменьшается с ростом размеров кристаллов алмаза. Статистика морфотипов октаэдров алмазов мелких фракций трубок Мир и Заполярная находит удовлетворительное объяснение с помощью полученных формул. Можно прогнозировать, что для алмазов трубок Мир и Заполярная, начиная с фракции (-8+4) эффект диссимметризации, связанный с кристаллообразованием по межзерновым границам, должен пропадать.

Литература

1. Ракин В. И. Морфология алмазов уральского типа. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 396 с.

2. Леонов М. Г. Тектоника консолидированной коры. Труды геологического института РАН. Вып 575. М.: Наука, 2008. 457 с.

3. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.

4. Кокстер Г. С. М. Введение в геометрию. М.: Наука, 1966, 648 с.

5. Федоров Е. С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. С.-Петербург. минерал. об-ва, 1893. Ч. 30. С. 241—341.

Связь изоморфизма с динамической рекристаллизацией кварца

Л. Т. Раков¹, В. Ю. Прокофьев¹, В. Т. Дубинчук²

¹ИГЕМ РАН, Москва; *rakovlt@mail.ru* ²ФГБУ ВИМС, Москва

Ранее отмечалось, что образование изоморфных примесей в кварце протекает в две стадии [1]. Первая из них осуществляется при кристаллизации минерала, а вторая стадия реализуется уже в самом кварце — за счет диффузии атомов примесей Al, Ti и Ge по зонам дефектности и последующего внедрения их в кристаллическую структуру. При этом накопление изоморфного титана происходит преимущественно на второй стадии.

Исследование 48 образцов золоторудного кварца месторождений Дарасун, Теремкинское и Талатуй Дарасунского рудного поля, проведенное нами, показывает, что реализация второй стадии изоморфизма обусловлена динамической рекрис-



Типичная форма кристаллитов в образцах кварца месторождений: a — Дарасун (обр. ДВ10, $N_{\text{Ti}} < 0.1 \text{ ppm}$); b — Терем-кинское (обр. 165т82, $N_{\text{Ti}} = 0.4 \text{ ppm}$); e — Талатуй (обр. 28/10, $N_{\text{Ti}} = 3.2 \text{ ppm}$); e — Талатуй (обр. 67/07; $N_{\text{Ti}} = 4 \text{ ppm}$)

таллизацией минерала. Об этом свидетельствует корреляционная связь между степенью ее воздействия на кварц и содержанием изоморфных примесей, прежде всего концентрацией Ti ($N_{\rm Ti}$). Их количество в образцах измерялись методом электронного парамагнитного резонанса, а влияние динамической рекристаллизации оценивалось методом растровой электронной микроскопии с использованием кварцевых пластин, протравленных в HF. Операция травления обеспечивала растворение дефектных областей кварца и сохранение зон наиболее совершенной кристаллической структуры минерала (кристаллитов).

Изменение характера структурных неоднородностей в кварце при повышении степени его динамической рекристаллизации иллюстрирует рисунок. В целом степень рекристаллизации возрастает при переходе от образцов месторождений Дарасун и Теремкинское к образцам месторождения Талатуй, что соответствует общей тенденции увеличения температуры и давления, при которых формировался кварц [2]. Признаки низкотемпературной динамической рекристаллизации (наличие массивных кристаллитов, присутствие мелких зерен в трещинах и др.) (a и δ) сменяются признаком высокотемпературной рекристаллизации появлением одинаково ориентированных нитевидных кристаллитов, образующих сотовые структуры (a и c) [3]. Их возникновение является результатом очистки кварца от неструктурных примесей, которые вытесняются в зоны дефектности, располагающиеся между этими кристаллитами и растворяемые в HF.

Результаты исследований объясняют механизм обогащения кварца структурными примесями на второй стадии изоморфизма. При температурах выше 400 °С кремнезем в дефектных зонах переходит в вязкотекучее состояние [3], и атомы локализованных в нем примесей приобретают высокую диффузионную подвижность. Вне-

Литература

1. Раков Л. Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085—1096.

2. Прокофьев В. Ю., Зорина Л. Д. Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50—61.

3. Раков Л. Т., Щипцов В. В., Дубинчук В. Т., Скамницкая Л. С. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: о природе образования и генетическом значении субмикроскопических структурных неоднородностей в кварце // Труды Кар. НЦ РАН. 2015. № 7. С. 164—180.

Влияние гидротермальных растворов на неоднородности кварца

Л. Т. Раков¹, В. Ю. Прокофьев¹, В. Т. Дубинчук²

¹ИГЕМ РАН, Москва; *rakovlt@mail.ru* ²ФГБУ ВИМС, Москва

Воздействие гидротермальных растворов может изменять характер неоднородностей в кварце и затруднять проведение генетического анализа. Об этом свидетельствуют результаты изучения методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), термобарогеохимии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцов золоторудного кварца месторождения Талатуй Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье).

дряясь в кристаллическую решетку нитевидных

кристаллитов, они занимают в ней структурное

Дарасунского рудного поля основная часть изо-

морфных примесей возникает на второй стадии

изоморфизма. На первой стадии процесса в нем

образуется лишь небольшое количество структур-

Российского фонда фундаментальных исследований

Установлено, что в кварце месторождений

Работа выполнена при финансовой поддержке

положение [1].

(проект № 16-05-00622).

ного Al.

Методом ЭПР в них были установлены значительные концентрации изоморфного алюминия (N_{Al}) и титана (N_{Tl}) . Особенности взаимосвязи между этими примесями указывают на существование двух генетических групп кварца *A* и *B*, описываемыми на графике зависимости $N_{Al}(N_{Tl})$ изогенами *I* и *II*. Группу *A* составляют в основном образцы из 3-ей рудной зоны месторождения, отличающиеся



График зависимости $N_{\rm Al}(N_{\rm Ti})$ для образцов золоторудного кварца месторождения Талатуй: I и II — изогены, отвечающие генетическим группам A и B, соответственно

высокой температурой образования *T*. По данным анализа газово-жидких включений (ГЖВ) она может достигать значений 600 °С. К группе *B* относятся главным образом низкотемпературные образцы из 2-ой рудной зоны. Для некоторых из них значение *T* не превышает 300 °С. Тем не менее, исследования методом РЭМ показывают, что кристаллиты кварца группы *B* характеризуются сотовой структурой, возникающей после динамической рекристаллизации минерала при $T \ge 500$ °С [1]. Значения N_{Ti} в кварце этой группы также велики, что отвечает высокой температуре образования [2].

Обнаруженное противоречие может объясняться тем, что при исследованиях кварца разными методами анализу подвергались различные его зоны. Методом ЭПР изучались области с относительно совершенной кристаллической структурой, где возможно стабильное существование изоморфных примесей [3]. При исследовании кристаллитов кварца методом РЭМ также рассматривались упорядоченные зоны, т. к. в ходе предварительной обработки образцов области дефектности растворялись в HF. При анализе кварца методом термобарогеохимии, наоборот, затрагивались области сравнительно высокой дефектности, поскольку именно в них локализованы ГЖВ. Вследствие этого информация, получаемая каждым из методов, отражает различные стороны естественной истории минерала.

Очевидно, что методы ЭПР и РЭМ фиксируют этап динамической рекристаллизации кварца при повышенных температурах и давлениях. Он сопровождается развитием изоморфизма в минерале и появлением сотовых кристаллитов. При этом ГЖВ вытесняются в зоны менее упорядоченной структуры, что приводит к дальнейшему росту их дефектности. При воздействии гидротермальных растворов эти неоднородности в первую очередь растворяются во флюиде и освобождают место для новообразованного кварца. В результате минерал теряет ГЖВ, связанные с начальным этапом своей истории, и приобретает те, которые отражают низкотемпературную стадию переотложения кварца. Комплексирование методов термобарогеохимии и ЭПР позволяет выявлять подобные случаи и проводить достоверную оценку генезиса минерала.

Установлено влияние гидротермальных растворов на другие типы неоднородностей кварца. В частности, показано, что оно приводит к трансформации зон, содержащих аморфный кремнезем и изоморфный титан. Процессы их преобразования могут служить тонким индикатором стадийности золотого рудообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00622).

Литература

1. Раков Л. Т., Щипцов В. В., Дубинчук В. Т., Скамницкая Л. С. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: о природе образования и генетическом значении субмикроскопических структурных неоднородностей в кварце // Труды Кар. НЦ РАН. 2015. № 7. С. 164—180.

2. Бершов Л. В., Крылова М. Д., Сперанский А. В. Электронно-дырочные центры О⁻-Аl³⁺ и Ti³⁺ в кварце как показатель температурных условий регионального метаморфизма // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 10. С. 113–117.

3. Раков Л. Т., Дубинчук В. Т., Портнов А. М. Зарождение изоморфизма в кварце // Федоровская сессия 2010. Материалы XI съезда РМО. Санкт-Петербург: СПГГИ (ТУ). С. 59—61.

Особенности состава и структуры модулярного высоконатриевого и низкожелезистого эвдиалита из Ловозерского щелочного массива

К. А. Розенберг¹, Р. К. Расцветаева¹, С. М. Аксенов^{1,2} ¹Институт кристаллографии РАН, Москва ²Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

Минералы группы эвдиалита — микропористые цирконосиликаты сложного состава из агпаитовых комплексов, обладают большим разнообразием минеральных видов и разновидностей. Большинство из них характеризуются тригональной симметрией (R-3m, R3m, R3) и параметрами элементарной ячейки $a \sim 14$ Å, $c \sim 30$ Å. Однако, наряду с ними известны тринадцать высокоупорядоченных образцов с удвоенным периодом c(~60 Å) [1].

В настоящей работе приведены результаты исследования кристаллической структуры нового представителя группы, обнаруженного в Ловозерском щелочном массиве и характеризующегося высоким содержание Na при низком содержании Fe. Параметры тригональной ячейки: a = 14.2032(1), c = 60.6118(7) Å, V = 10589.13 Å³, пр. группа R3m. Структура уточнена до итогового R = 5.0 % в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $3742|F| > 3\sigma(F)$. В результате уточнения кристаллической структуры минерала получена следующая кристаллохимическая формула (Z = 3): {[$Zr_3(Ca_{4.40}Na_{0.80}Mn_{0.6}Fe_{0.20})(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2$] $[Na^{VII}_{4.8}Fe^{IV}_{0.6}]$ [Si_2] [Na_{15}]Cl_{1.98}(OH)_2(H_2O)_{0.32}

 $\{[Zr_3(Ca_{3.45}Na_{1.45}Sr_{0.54}REE_{0.56})(Si_3O_9)_2(Si_9O_{24}(O,OH)_3)_2]$ $[Mn^{V}_{1.68}Fe^{VI}_{0.69}]$ [Ti_{0.45}Nb_{0.4}Zr_{0.3}Si_{0.36}] [Na_{14.07}Sr_{0.60}K_{0.24} Ba_{0.09}] Cl_{1.0}(OH,O)_{3.45}(OH)_{0.36}(H₂O)_{0.69}}, где фигурными скобками выделены составы двух модулей, а квадратными — составы каркасных и внекаркасных позиций. Идеализированная формула имеет вид (Z=3): Na₃₇Ca₁₀Mn₂FeZr₆Si₅₀(Ti,Nb)₂O₁₄₄(OH)₅ Cl₃·H₂O.

Изученный минерал, как и другие минералы группы эвдиалита с удвоенным параметром с, имеет модулярное строение [1]. Состав позиций каркаса в обоих модулях практически одинаков, имеются лишь небольшие различия в химическом составе кальциевых М1 октаэдров шестичленных колец. Модули отличаются, главным образом, составом и строением микрообласти М2 в центрах квадратов, образованных ребрами М1-октаэдров. В одном модуле в М2 находится атом железа с заселенностью позиции 20 %, по обе стороны от которой находятся две позиции Na с заселенностью 80 % каждая. Во втором модуле преобладает марганец в позиции пятивершинника на расстоянии 0.85 Å от которой находится позиция железа в октаэдрической координации. Таким образом, в структуре один из модулей «аллуайвитовый» с примесью «эвдиалитового» (первая фигурная скобка в формуле), а второй — «кентбрукситовый» (вторая фигурная скобка), названные в соответствии с основными фрагментами структуры аллуайвита, эвдиалита и кентбруксита [1].

Модули существенно различаются также составом и строением позиций дополнительных катионов на оси 3. В «аллуайвитовом» модуле позиции M3 и M4 целиком заняты атомами Si, тетраэдры которых центрируют девятичленные кремнекислородные кольца и развернуты в противоположные стороны вдоль оси. В «кентбрукситовом» модуле в соответствующих позициях находятся преимущественно катионы в октаэдрической координации: в одной позиции находится Nb, а другую на 75 % заселяют Ті совместно с Zr и на 25 % Si. Причем смешаннозаселенная позиция не расщеплена на подпозиции октаэдрического и тетраэдрического катионов, как это часто бывает в эвдиалитах [1]. Позиции крупных катионов N1-N5 в обоих модулях заняты преимущественно атомами натрия, а в областях дополнительных анионов располагаются атомы хлора.

По химическому составу минерал близок к образцу № 3043 [2] и «низкожелезистому эвдиалиту-1» [3]. Все три образца характеризуются низким содержанием оксидов железа (вплоть до 0.5 мас % против обычных для эвдиалитов 5—7 %), которое восполняется за счет натрия в *М*2-позиции, примыкающей к «квадрату», а также высокого содержания натрия в крупнокатионных позициях. Однако главное отличие изученного образца в его высокой упорядоченности, приводящей к удвоению ячейки и ее ацентричности. Среди эвдиалитов с удвоенным периодом с изученный нами минерал по химическому составу и распределению катионов по ключевым позициям структуры наиболее близок к лабиринтиту [4, 5], в котором выделяют «аллуайвитовый» и «эвдиалитовый» модули. По сравнению с лабиринтитом, изученный минерал характеризуется особенностями химического состава в ряде ключевых позиций, в частности М2, а также более высоким содержанием октаэдрических катионов (Ti, Nb, Zr) на оси 3, что, по-видимому, связано с особенностями условий их образования в различных геохимических обстановках Хибинского и Ловозерского щелочных массивов соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00739_а и НШ-7131.2016.5.

Литература

1. Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Аксенов С. М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.

2. Розенберг К. А., Расцветаева Р. К., Верин И. А. / / Кристаллография, 2009. Т. 54. № 3. С. 446.

3. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. // Доклады АН, 1998. Т. 362. № 6. С. 784.

4. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П.// Кристаллография, 2001. Т.46. № 5. С. 827.

5. Хомяков А. П., Нечелюстов Г. Н., Расцветаева Р. К. // ЗРМО, 2006. № 2. С. 38.

Специфика элементного состава пиритов и вмещающих пород Горного Крыма

К. М. Седаева¹, С. А. Светов², Т. П. Майорова³

¹МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; sedaeva-mgu@mail.ru ²ИГ Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; ssvetov@krc.karelia.ru ³ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; mayorova@geo.komisc.ru

Проведена прецизионная (LA-ICP-MS) геохимия пиритов и вмещающих их пород из разных комплексов мезозоя и кайнозоя Горного Крыма. Среди пород осадочного комплекса изучены песчаники, алевролиты и аргиллиты таврической серии (T_3 -J₁tv); туфопесчаники и туфоалевролиты байосского (J₂bj); известняки титонского (J₃t) и берриасского (K₁b) ярусов, песчаники готеривского (K₁h) и альбского (K₁al) ярусов; песчаники и известняки сеноманского (K₂s), туронского (K₂t), кампанского (K₂ср) и лютетского (E₂²l) ярусов. Дополнительно проведено исследование пиритов и пород магматических комплексов средней юры: плагиогранитов, габбро-диоритов, дацитов, андезиодацитов, андезиобазальтов, меланобазальтов, и туфолавовой толщи с кальцит-сульфидными и кварц-карбонатными жилами и дайками габбро-диоритов. Установлено 55 элементов-примесей со значимыми концентрациями. Суммарное их содержание значительно варьирует. Минимальные концентрации характерны для Be, In, REE (Tb, Ho, Tm, Lu), Ta, W, Ag, Au, U, для которых содержание изменяется от 0.001 до 0.8 ррт (от 1·10⁻⁷ до 8·10⁻⁵ вес. %), максимальные — для петрогенных и рудогенных элементов (Mg, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sb) с уровнем содержаний от 3 до 1200 ppm (от 0,0003 до 0,12 вес. %). Анализ их распределения на спайдерграммах показал, что: 1) состав элементов-примесей пиритов отражает генетическую природу и геохимические особенности вмещающих их породных комплексов, в которых встречаются, и с которыми связано минералообразование; 2) видовая однородность состава и идентичный характер их распределения в пиритах и породах разных (по составу, строению, генезису и возрасту) осадочных и магматических комплексов Горного Крыма указывает на их геохимическое родство и существование единой геохимической провинции. На основании различий в содержаниях элементов-примесей и характера их распределения по отношению к хондриту С1 [1] были выделены геохимические группы.

Группа А — пириты и породы магматического комплекса с повышенным содержанием редких и REE относительно хондрита (5—10 хондритовых уровней) и наличием характеристических максимумов по Ba, Th, Sb, REE и минимумов по Ti, Eu, Sr, Nb, Rb. Одинаковый видовой состав и близкие значения содержания элементов-примесей косвенно указывают на существование единого магматического очага в пределах Центрального сектора Горного Крыма.

Группа В — пириты и породы осадочного комплекса с более низким средним содержанием редких и REE (1-6 хондритовых уровней), незначительным обогащением Th, U, Sb и обеднением Ti. Идентичный характер распределения примесных элементов в большей части осадочных пород изученного стратиграфического разреза Горного Крыма указывает на постоянство состава источников сноса, которыми являлись комплексы основного состава и образования коры выветривания по ним, так как на всем протяжении осадконакопления мезо-кайнозойских карбонатных отложений присутствуют типоморфные элементы этих пород (Ni и Со). Состав и видовое разнообразие элементовпримесей осадочных (группа В) и магматических (группа А) комплексов одинаковый, что обусловлено влиянием тектонического фактора и связанного с ним формирование гидротермальных и петрогенно-водных растворов, циркулировавших по вновь возникшим тектоническим трещинам.

Группа С характеризуется минимальными содержаниями элементов—примесей на уровне ниже хондритового (1—0.1 хондритовых уровней) при незначительном обогащении Ва, Th, Sb, Li, Gd, Lu и обеднении Nb, Rb, Yb, что свойственно пириту и глинистому известняку K₁b восточной части Горного Крыма и обусловлено слабой их сопряженностью с нижележащими эффузивными образованиями из-за складчато—покровного его строения, в отличие от пиритов и пород Центрального сектора Горного Крыма, приуроченного к Лозовской зоне смятия.

Группа D объединяет переходные геохимические типы, занимая промежуточное положение между основными (А и В) группами. В них также повышен уровень содержания редких и REE относительно хондрита, что свойственно группе А, но с другими характеристическими максимумами и минимумами, особенно для Со, Си, Аs. В эту группу попали пириты и породы магматических (плагиограниты, андезиодациты, андезиобазальты) и осадочных (песчаники T_3 - J_1 tv, K_1 a l_3^{-1} , K_2 s) комплексов с повышенным содержанием плагиоклазов или вулканогенного материала, хлорита, биотита и мусковита, концентрирующих Th, U, Eu, Sb, Mo, W, Ge, Mo, Nb и REE. Им свойственен высокий уровень содержания редких и REE, как в группе А, но отличающейся наличием отрицательных аномалий по Nb, Ta, Sr, Hf и положительной по Еи. Однако пиритам и известнякам J₃t свойственно среднее содержание элементов-примесей, существенное обогащение Sr и незначительное содержание Ba, Th, U, Sb, а пиритам и породам туфолавовой толщи Ј₂ — низкое содержание элементов-примесей и обогащение Sb, как в группе А, что связано со слабой их сопряженностью с нижележащими породами магматического комплекса изза чешуйчато-покровного их залегания.

Таким образом, состав элементов-примесей пиритов отражает геохимический фон вмещающих пород и его можно рассматривать как конечные продукты эволюции породных комплексов Горного Крыма, указывая на существование единой геохимической провинции здесь в течение мезозоя и кайнозоя.

Углеродный парагенезис в эруптивных пеплово-газовых продуктах извержения камчатских вулканов

В. И. Силаев¹, Е. А. Васильев², Г. А. Карпов³, Л. П. Аникин³, В. А. Петровский¹, Л. П. Вергасова³

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru ²НМСУ «Горный», Санкт-Петербург; simphy12@mail.ru ³ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, karpovga@kscnet.ru

В настоящее время Камчатская складчатая область начинает выдвигаться в число перспективных на алмазы геологических регионов. Особенностью этой области является развитие в ней особого, ранее неизвестного генетического типа алмазообразования, осуществляющегося непосредственно в эруптивной пеплово-газовой колонне извергающихся вулканов под воздействием атмосферных электрических разрядов. Первооткрывателями алмазоносности продуктов современного вулканизма на Камчатке являются Ф. Ш. Кутыев, Л. П. Аникин, Г. А. Карпов. К настоящему време-



Схема алмазоносности Камчатского региона: 1 — осевые линии вулканических хребтов N–Q возраста; 2 — действующие вулканы; 3 — вулканы с выявленной алмазоносностью (И —Ича, А — Авача, Т — Толбачик, К — Ключевской); 4 — алмазоносность в офиолитах PZ возраста; 5 — Озерновское алмазоносное Аg-Te-Au месторождение. По Ф. В. Каминскому и др., 2016 с дополнениями

ни алмазы внемантийного вулканогенно-эруптивного типа уже выявлены, по крайней мере, на четырех действующих вулканах — Ича, Авача, Толбачик, Ключевской. Кроме проявлений такого рода, на Камчатке известны находки алмазов в палеозойских офиолитах, а совсем недавно появилось сообщение об открытии алмазов в Озерновском Аg-Te-Au флюидо-эруптивном вулканогенном месторождении (сообщение главного геолога ОАО «СиГМА» А. Г. Дёмина).

Проведенные нами исследования показали, что камчатский феномен не является только алмазным. В действительности в продуктах камчатского вулканизма имеет место углеродный парагенезис, в состав которого входят не только кристаллические и некристаллические углеродные фазы, но и впервые обнаруженные в такой обстановке частицы органических полимеров, имеющие, скорее всего, не биогенное происхождение.

Кристаллические углеродные фазы

Представлены алмазом и графитом. Алмазы наиболее тщательно изучены на Толбачике, где они были обнаружены в порах пузыристых андезибазальтовых лав в свободном состоянии, тесно ассоциируясь с фазами самородного алюминия. Кристаллы желтовато-зеленоватого цвета, устойчивого кубооктаэдрического габитуса, размером 250-700 мкм. Часть камчатских алмазов представляет собой двойниковые сростки по плоскости (111). Фазовая диагностика осуществлялась рентгеноструктурным, КР-спектроскопическим и термическим методами. В ИК-спектрах проявились линии структурных С-дефектов, часть которых находится в положительном зарядовом состоянии N⁺. Концентрация структурного азота колеблется от 160 до 530 ррт. В качестве микроэлементов (данные ЛА ИСП-МС) установлены Na, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Y, Ln, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U. Сумма микроэлементов составляет 1589 ± 1446 г/т, в том числе сумма лантаноидов — 0.138 ± 0.312 г/т. Типоморфными микроэлементами толбачинских алмазов являются Mn, Fe, Ni, Co. Толбачинские алмазы характеризуются весьма устойчивым изотопным составом углерода $\delta^{13}C_{PDB} = -25.19 \pm 1.30 \%$, который может быть сопоставлен только с алмазной фазой в бразильских карбонадо. *Графит* установлен на Толбачике и Ключевском в вулканических пеплах и эксгаляционных конденсатах. Наблюдается в виде отдельных чешуйчатых, иногда вытянутых частиц. Диагностирован рентгеноструктурным методом по серии отражений (нм, в скобках индексы соответствующих плоских сеток): 0.3349 [002], 0.217 [100], 0.203 [101], 0.1805 [102], 0.1679 [004].

Некристаллические углеродные фазы

Представлены черными битумообразными частицами неправильной формы и бесцветными или с желтовато-зеленоватыми оттенками углеродными шариками. Битумообразная фаза большей частью встречается в виде отдельных угловатых частиц неправильной формы размером 300-700 мкм. В частицах встречаются многочисленные микровключения вулканического стекла и самородно-алюминиевой фазы. Очень характерно, что в этом случае в самородном алюминии не наблюдаются структуры распада, обычные для алюминиевых частиц, находящихся в свободном состоянии. На рентгенограмме таких частиц присутствует диффузное отражение в области d₀₀₂ графита со значением d около 0.34 нм. Рамановская компонента в КР-спектре состоит из двух несколько варьирующих по интенсивности линий с максимумами при 1306 (D) и 1602 (G) см⁻¹. Изотопный состав углерода $\delta^{13}C_{PDB} = -$ 30...-25 %. В целом полученные данные соответствуют сильно карбонизированным твердобитумным фазам семейства антраксолитов. Углеродные шарики размером 350-600 мкм оказались рентгеноаморфными, что подтверждено и методом КР-спектроскопии. По составу шарики чисто углеродистые, полос, характерных для органических молекул, не обнаружено ни в рамановских спектрах, ни в ИК-спектрах поглощения. В области колебаний ОН-групп наблюдаются малоинтенсивные полосы валентных (1650 см⁻¹) и деформационных (3000—3750 см⁻¹) колебаний. Однако оптическая плотность поглощения оказалась столь малой, что мы этот сигнал отнесли лишь к пленке на поверхности шарика. Изотопный состав углерода $\delta^{13}C_{PDB} = -24...-23 \%_0$. В целом полученные данные позволяют предположить, что исследованные шарики являются природным аналогом известной химикам-технологам фазы диуглерода.

Органические полимеры

Представляют собой отдельные частицы неправильной, но довольно изометричной формы размером от 140×90 до 350×450 мкм. Степень удлинения лежит в пределах 1.35±0.22. Частицы непрозрачные, в спирте не растворяются, по окраске варьируются от бесцветных до желтовато-зеленоватых и буроватых. При раздавливании распадаются на фрагменты. В режиме сканирующей электронной микроскопии выявляется плотное микроглобулярное строение, размер глобул колеблется в широких пределах от 3 до 30 мкм, наиболее крупные глобулы обнаруживаю склонность к субогранению. В спектре ИК-поглощения регистрируется широкая полосы (см⁻¹) 3200—3600 (ОН_{пол}); 2850—2950 (СН_{вал}); 1733 (С=О_{вал}); 1636 (СО–ОН); 1598 (С–С); 1507 (С–С); 1426, 1376 (СН_{деф}); 1323, 1247, 1163, 1040–1100 (С–О–С_{вал}); 900 (СН_{деф}). Комплекс этих полос ИК-поглощения позволяет определить вещество исследуемых частиц как органополимеры состава $(C_6 H_{10} O_5)_n$, т. е. полисахариды. Этот вывод подтверждается и данными высокочувствительного термического анализа. В одном случае частица оказалась термически устойчивой лишь до температуры 25-35 °С. В ИК-спектре этой частицы проявились полосы алканов состава С₂₋₃ и парафинов (С-С). Изотопный состав углерода $\delta^{13}C_{PDB} = -27...-25\%$.

Особенности глауконита Лоптюгского месторождения горючих сланцев

Ю. С. Симакова ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; yssimakova@rambler.ru

Разрез верхнеюрских отложений Чим-Лоптюгского месторождения (Яренгский сланценосный район, Мезенская синеклиза) сложен горючими и глинистыми горючими сланцами, известковыми глинами темно-серого и зеленовато-серого цветов, мергелями с редкими слоями песчаников. Глинистые минералы являются породообразующими компонентами во всех типах пород. Они являются одними из надежных индикаторов литогенеза, отражающими в своих кристаллохимических особенностях условия геологической среды и ее изменения. Ранее были выявлены некоторые тенденции распределения глинистых минералов в разрезах скважин Чим-Лоптюгского месторождения [1]. В отложениях оксфордского и кимериджского ярусов верхнего отдела юрской системы (J₃0+km) присутствует глауконит как литологический репер. Зерна глауконита обильно рассеяны в глинистом веществе толщи. В настоящей работе рассмотрены особенности состава глауконита и глинистых минералов.

Фазовый состав глинистой фракции и зерен глауконита был определен при помощи рентгенодифрактометрического анализа ориентированных и неориентированных препаратов (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение — СиКа). Морфология поверхности и состав глинистых частиц изучалась под электронным микроскопом Jeol JSM-6400, укомплектованным микрозондовой энергодисперсионной приставкой Link ISIS. ИКспектры глинистых минералов были получены с помощью фурье-спектрометра ИнфраЛюм ФТ-02 в диапазоне 400—4000 см⁻¹.

Глауконитовые зерна имеют изометричную или уплощенную форму, их цвет — зеленый, светло-зеленый, часто почти белый. Очевидно, что светлые зерна являются результатом изменения зеленых, поскольку цвет их может меняться в пределах одного зерна.

Морфологически глауконит представлен глобулярными, таблитчатыми микроструктурами, сложенными изогнутыми пластинчатыми частицами. Кристаллохимические формулы, рассчитанные на основании результатов микрозондового анализа зерен глауконита, имеют следующий вид: зеленые зерна —

$$\begin{split} &(Ca_{0.07}K_{0.43})(Mg_{0.33}Fe^{3+}{}_{1.25}Al_{0.36})[(Al_{0.08}Si_{3.92})O_{10}](OH)_2\\ &(Ca_{0.07}K_{0.46})(Mg_{0.50}Fe^{3+}{}_{1.30}Al_{0.23})[(Al_{0.19}Si_{3.81})O_{10}]\\ &(OH)_2-c\kappa\sigma\pi\\ &(Ca_{0.09}K_{0.43})(Mg_{0.42}Fe^{3+}{}_{1.29}Al_{0.29})[(Al_{0.20}Si_{3.80})0_{10}](OH)_2\\ & \text{ светло-зеленые зерна}-\\ &(Ca_{0.09}K_{0.30})(Mg_{0.41}Fe^{3+}{}_{0.78}Al_{0.81})[(Al_{0.08}Si_{3.92})O_{10}]\\ &(OH)_2-c\kappa\sigma\pi\\ &(Ca_{0.10}K_{0.24})(Mg_{0.42}Fe^{3+}{}_{0.79}Al_{0.79})[(Al_{0.01}Si_{3.99})O_{10}](OH)_2\\ &(Ca_{0.10}K_{0.27})(Mg_{0.37}Fe^{3+}{}_{0.75}Al_{0.85})[(Al_{0.01}Si_{3.99})O_{10}](OH)_2. \end{split}$$

Как видим, по формуле минерал в глобулах соответствует глаукониту с довольно высоким содержанием алюминия и магния в октаэдрических позициях, что подтверждается также данными ИК-спектроскопии. Дефицит калия в минерале связан с присутствием в его структуре разбухающих межслоевых промежутков и отражает некоторую структурную неоднородность глинистых минералов, что позволяет отнести его к диоктаэдрическим слюдам с дефицитом межслоевых катионов.

На дифрактограммах глауконита диагностируются несколько фаз, относящихся к слоистым силикатам: слюдистая (собственно глауконитовая), смектитовая (нонтронитовая) и хлоритовая. Они чаще всего не присутствуют в чистом виде, а входят в смешанослойные образования иллит/смектитового, иллит-хлоритового типа, образовавшиеся при изменении глауконита. В светлых зернах содержание смектита возрастает по сравнению с зелеными. По мере уменьшения размера зерен содержание смектитовой компоненты также увеличивается. Глинистая фракция глауконитсодержащих пород представлена в основном смешанослойными фазами иллит/смектитового, иллит-хлоритового и хлорит/смектитового типа. Нам представляется, что значительная их часть могла образоваться при трансформационных преобразованиях исходных слоистых силикатов под воздействием органического вещества в стадию диагенеза. С этой стадией связано образование цеолита, глауконита и сульфидов железа, широко распространенных по всему разрезу, а на некоторых стратиграфических интервалах — сульфидов цинка, кобальта и никеля, свидетельствующее об интенсивном аутигенном минералообразовании в верхнеюрских породах. Таким образом, кристаллохимические особенности глауконита Чим-Лоптюгского месторождения свидетельствуют об интенсивном преобразовании сланценосной толщи.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований УрО РАН № 15-18-5-49.

Литература

1. Салдин В. А., Симакова Ю. С., Бурцев И. Н. Глинистые минералы верхнеюрских пород Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев (Вычегодский сланценосный район) // Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы Российского совещания с междунар. участием (Сыктывкар: 14—17 марта 2011). Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 196—198.

О внеземной природе частиц железо-никель-хромового состава в соляных породах Верхнекамского месторождения

А. Ф. Сметанников¹, О. В. Коротченкова¹, Д. В.Оносов¹ С. Н. Шанина², З. П. Двойникова², С. С. Шевчук²

¹ГИ УрО РАН, Пермь; *tm_djucha@mi-perm.ru* ²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shanina@geo.komisc.ru*

В последнее время присутствие частиц внеземного происхождения в осадочных породах вызывает особый интерес исследователей. Изучены особенности распределения подобных частиц в осадках, методы их исследования и генезис [1-4]. Установлено, что частицы могут встречаться в осадках самого разного возраста [5]. Выявлена специфика состава частиц, которые в обязательном порядке включают Fe, Ni, Cr и Co. Частицы с содержанием никеля до 5-6 % относят к космической пыли, а более 20 % обычно связывают с падением метеоритов [1]. Есть и достаточно спорные вопросы, такие как, нахождение микросфер и микрочастиц с минералами импактного происхождения [4]. Исследователи чаще относят микрочастицы неправильной формы к космической пыли, а природа «сферул» трактуется неоднозначно.

Находки частиц внеземного происхождения в солях впервые сделаны академиком Н. П. Юшкиным [8]. По его инициативе был предложен интеграционный проект по поиску таких частиц в солях Верхнекамского месторождения (ВКМС), который был осуществлен авторами данного исследования в 2012—2014 гг.

Изучение частиц проводилось в низах соляной толщи ВКМС. Из керна скважины № 1110 в интервалах 314.0—315.2 м (обр. ПКС-1) и 526.6— 531.2 м (обр. ПКС-Г-1) были отобраны две пробы весом около 10 кг. Из проб был выделен нерастворимый остаток (Н.О.), определен его выход, методом РКФА установлен минеральный состав (см. таблицу). Дальнейшее выделение металлических частиц из Н.О. проводилось разными методами. фракцию были выделены обособления сфероидальной формы размером 50-250 мкм. В первой сферуле было сделано пять микрорентгеноспектральных (МРС) анализов (рис. 1а). Из них три на ровной поверхности (точки 1-3) и два в углублениях (точки 4-5). МРС-анализ показал присутствие Ті, Fe, Mn и V только во включениях на ровной поверхности. Во 2-й сферуле (рис. 1б) было обнаружено включение (точка 2), в составе которого наряду с Fe и Ti обнаружен Ni. Переменный состав исследованных включений свидетельствует о том, что «сферулы», скорее всего, являются агрегатами отдельных фаз, среди которых присутствует и Fe-Ni фаза. Тем не менее, предварительно, «сферулы» можно отнести к образованиям внеземного происхождения.

Нетрадиционные методы выделения частиц. В пробах — дублях из классов крупности Н.О. —0.25, —0.1, —0.071 мм частицы выделялись капиллярным методом. В методе используется способность частиц суспензии, размером меньше частиц матрицы на 1—3 порядка, экстрагироваться в раствор, который в капиллярном пространстве приобретает свойства слабого электролита и способствует десорбции частиц адсорбированных на матричных минералах. Далее происходит процесс «испарительной» концентрации и при высыхании экстрагированные в раствор частицы оседают на подложке [9—10].

МРС-анализ позволил выделить четыре типа частиц, содержащих Fe и Ni в ассоциации с другими элементами. Первый тип (рис. 2a) — это частицы, содержащие Cr, Mn, Fe и Ni в количестве,

Проба	DIWOT	Минеральный состав (прибл. вес. %)										
	Н.О.%	KDODU	плагио-	гипе	анги-	каль-	доло-	магне-	пирит	VIODUT		
		кварц	клаз	типс	дрит	ЦИТ	МИТ	ЗИТ	пирит	хлорит		
ПКС-1	0,46	6	-	4	76	-	11	1	-	1		
ПКС-Г1	62,4	20	12	11	8	29	16	-	3	1		

Минеральный состав Н.О. проб

Традиционные методы выделения металлических частиц. Выделенная бромоформированием тяжелая фракция материала классов крупности H.O.: -0.25; -0.1, -0.071 мм подвергалась магнитной и электромагнитной сепарации. В магнитную отвечающем космическим частицам [1—5], другие элементы присутствуют в переменных количествах. Второй тип частиц (рис. 26) содержит Сг, Mn, Fe, Ni и до 70 % углерода, присутствие которого связано с захватом при анализе материала под-



Рис. 1. Микрофото: а — сферула с включениями частиц, б — обломок сферулы

No morror		Элемент, содержание %												
л∾ точки	Ti	V	Mn	Fe	Si	Ca	Ni	Cu	Al					
Сфероидальное обособление с включениями металлических частиц														
1	21.53	0.26	7.73	12.83										
2	25.76	0.37	8.51	9.3										
3	5.17		1.47	45.2										
4	0.67			0.94	9.29	14.4								
5				2.39	36.85									
	Обломок сфероидального агрегата с включениями металлических частиц													
1	25.87	0.37	8.93	9.63										
2	2.01			44.31			0.61	0.43						
3				3.24	37.26	0.36			5.43					



Рис. 2. Микрофото: а — образец0.071к
 04; б — образец0.07107

No TOUL		Элемент, содержание %												
л⊎ точки	0	F	Si	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	C	Ti	V	Cd	Z
Образец 0.071 к 04														
T-1	1.16	1.45	0.65	-	0.38	16.62	0.99	70.42	8.33					100
T-2	7.91	-	0.77	0.48	1.05	5.58	0.42	20.64	2.35					100
						Образе	ц 0.071	07						
T-1			-		0.112	1.94		21.15	1.33	70.33	0.13	0.09	4.9	100
T-2			0.75		0.55	-		21.48	4.48	72.32	0.12	0.07	-	100
T-3			1.13		0.09	-		16.09	4.82	77.68	-	0.19	-	100
T-4			1.27		0.08	-		19.46	5.68	73.51	-	-	-	100
T-2 T-3 T-4			0.75 1.13 1.27		0.55 0.09 0.08	- - -		21.48 16.09 19.46	4.48 4.82 5.68	72.32 77.68 73.51	0.12 - -	0.07 0.19 -	- - -	100 100 100


Рис. 3. Микрофото: а — образец 01 06; б — образец 0.071 к 07

No TOURIE	Элемент, содержание %											
л∾ точки	0	Si	Cl	Ca	Mn	Fe	Ni	Al	S	Cd	Z	
Образец 01 06												
01 06	6.76	49.31	2.9	0.38	1.44	38.54	1.27				100	
Образец 0.071к 07												
T-1	3.76	0.86		0.5		4.34	76.97	0.37	0.4	12.8	100	
T-2	4.22	0.31		1.01		3.62	85.59	-	0,59	4.66	100	

ложки. В третьем типе частиц (рис. 3а), кроме железа и никеля, установлено присутствие кремния. Эти частицы отнесены к силикатам железа. Четвертый тип (рис. 3б) — частицы, содержащие до 85 % Ni, 4—6 % Fe и 13 % Cd, представляет новый минерал для BKMC.

Таким образом, в основании разреза подстилающей каменной соли (ПдКС) Верхнекамского месторождения установлены частицы, которые с учетом результатов исследований авторов [1-5, 8], можно отнести к частицам внеземного происхождения (космической пыли). Размер агрегатов, включающих эти частицы, колеблется от 50 до 250 мкм. Размер частиц изменяется от 0.5 до 1.5 мкм и они имеют неправильную форму. Ассоциация элементов хром, марганец, железо, никель характеризует железо-никелевую космическую пыль. Ряд частиц железо-никелевого состава с большим содержанием кремния, были отнесены к силикатам железа. Обнаружен новый минерал кадмий-железо-никелевого состава. Космических частиц сфероидального облика не найдено.

Литература

1. Печерский Д. М. Железо из космоса // Земля и Вселенная. 2010. 6. С. 68—75.

2. Печерский Д. М., Нургалиев Д. К., Фомин В. А. Космическое железо в осадках — результаты термомагнитного анализа // Вестник ОНЗ РАН, Т. 2. 2010.

3. Цельмович В. А. Микроскопическая диагностика магнитных частиц в изверженных и осадочных породах // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород; теория, практика, эксперимент. Материалы семинара. Борок, 2006. С.149—154.

4. Цельмович В. А., Бретштейн Ю. С. О возможном импактном событии, записанном в вулканических породах Южно-Синегорской Дивы // Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2010. С. 354—356.

5. Грачев 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 (Восточные Альпы): морфология и химический состав // Физика Земли, 2008. №7. С. 42—57.

6. Сметанников А. Ф., Филиппов В. Н. Некоторые особенности минерального состава соляных пород и продуктов их переработки (на примере BKMC) / Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Чтения памяти П. Н. Чирвинского: сб. статей. Пермь, 2010. Вып. 13. С. 99—113.

7. Сметанников А. Ф. Минералогия солей и благородных металлов Верхнекамского месторождения: автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. Наук. Сыктывкар, 2012. С. 40

8. Юшкин Н.П. Космические узники озера Ларнака // Вестник Института геологии Коми НЦ РАН. № 8. Сыктывкар, 1997. С. 5—7.

9. Сметанников А. Ф. Капиллярный метод извлечения микро- и наночастиц минералов из тонких фракций // Юшкинские чтения. Сыктывкар, 2014. С. 177, 178.

10. Вода в дисперсных системах // под ред. Б. В. Дерягина / Москва: Химия, 1989. 287 с.

Ленаит — редкий серебряный колчедан из U-Ag-рудопроявления Ясное (Приполярный Урал)

М. Ю. Сокерин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; sokerin@geo.komisc.ru

К серебряным колчеданам относят ряд редких сульфидов Ag и Fe, из которых в качестве минеральных видов признаны штернбергит, его низкотемпературная модификация из группы кубанита — аргентопирит с общей формулой AgFe₂S₃ и ленаит, кристаллизующийся в тетрагональной сингонии и отнесенный к группе халькопирита [1, 4].

Ленаит впервые на Урале был найден на U-Ag рудопроявлении Ясном, расположенном в западной части Ляпинского антиклинория в верховьях р. Лимбеко-Ю на юго-западном фланге Малдинского золоторудного района и локализованном в субвертикальных зонах дробления и трещиноватости в ультракалиевых риолитах саблегорского комплекса [2, 3]. Он диагностирован в серебряно-кальцитовых и флюорит-гематит-уранинит-серебряных рудах, где образует мелкие включения размером до десятых долей миллиметра в акантите и самородном серебре, часто обрастая магнетит, реже, халькозин, или входит в состав зональных халькопирит (пирротин) — ленаит — акантитовых сростков. Под микроскопом в отраженном свете он имеет светло-коричневый до кремового цвет с серым оттенком и отчетливую анизотропию в кремовых и серых тонах. Необходимо отметить, что в литературе цвет ленаита описывается как серовато-белый. Двуотражение и внутренние рефлексы не наблюдались. Ленаит хорошо полируется, его относительный рельеф несколько выше, чем у самородного серебра и халькопирита, отчетливо выше, чем у акантита, ниже, чем у пирротина и значительно ниже, чем у магнетита. Минерал



Рис. 1. Характер взаимоотношений ленаита с акантитом, самородным серебром и халькопиритом в структурах замещения и обрастания в магнетитфлюорит-гематит-серебряных рудах. Справа — РЭМ-изображения в режиме характеристического рентгеновского излучения

хрупкий, цвет черты — черный. Значения твердости микровдавливания по Виккерсу варьируют от 260 до 350 кг/мм², составляя в среднем по 12 замерам 306 кг/мм². Спектр отражения характеризуется аномальной дисперсией с максимумом в области длины волны 660 нм со средним значением отражения 45.8 %. Положение максимума существенно отличается от эталонного, которое составляет 580 нм [1]. В этой области полученное нами среднее значение отражения составило 37.5 % (эталонное значение в этой области — 35.9 %).

Химический состав ленаита характеризуется относительно широкими колебаниями содержания основных компонентов (см. таблицу), интервалы которых, однако, сопоставимы с литературными данными [1, 4]. Основным фактором неустойчивости состава являются окружающие минералы. Как уже отмечалось, ленаит замещает железо-медные сульфиды, сам, в свою очередь, замещаясь акантитом или самородным серебром. Вероятно, именно вследствие этого наблюдается неконтрастная зональная неоднородность в распределении основных компонентов и некоторых примесей. Например, на контакте с магнетитом фиксировалось обогащение ленаита Fe, с халькопиритом — Fe и Cu, с дигенитом — Cu. В последнем случае медь вытесняет серебро, достигая концентрации 60 мас. %, что подтверждается весьма сильной обратной корреляцией этих элементов (r = -0.86).

Не исключено, что именно постоянная примесь Си в изученных образцах обуславливает желтовато-коричневатый цвет минерала и упомяну-





Рис. 2. Положение составов серебряных колчеданов рудопроявления Ясное в рамках современной минералогической номенклатуры

Nº Nº	Ag	Fe	Cu	Bi	Pb	Hg	Cd	As	S	Сумма	Me/ /(S+As)
1	<u>45,68</u>	<u>25,94</u>	<u>0,90</u>	н.об.	<u>0,10</u>	<u>0,35</u>	н.об.	<u>0,10</u>	28,64	101,71	
1	0,94	1,03	0,03		<0,01	< 0,01		<0,01	1,98		1,01
2	<u>44,42</u>	<u>29,63</u>	<u>0,28</u>	-/-	н.об.	<u>0,10</u>	-/-	н.об.	<u>27,72</u>	102,15	
2	0,87	1,12	0,01			< 0,01			1,83		1,10
2	<u>47,03</u>	<u>24,47</u>	<u>0,11</u>	<u>0,30</u>	<u>0,21</u>	<u>0,27</u>	-/-	<u>0,14</u>	<u>27,94</u>	100,47	
3	0,99	1,00	< 0,01	<0,01	<0,01	< 0,01		<0,01	1,98		1,01
4	<u>47,40</u>	<u>23,61</u>	<u>1,16</u>	<u>0,24</u>	<u>0,15</u>	<u>0,20</u>	-/-	<u>0,11</u>	<u>27,32</u>	100,19	
4	0,99	0,96	0,04	<0,01	<0,01	< 0,01		<0,01	1,93		1,04
5	<u>47,12</u>	<u>24,20</u>	<u>0,34</u>	н.об.	<u>0,09</u>	<u>0,15</u>	-/-	<u>0,09</u>	<u>28,67</u>	100,66	
3	1,00	0,99	0,01		<0,01	< 0,01		<0,01	2,04		0,98
6	<u>39,78</u>	<u>16,91</u>	<u>26,23</u>	-/-	н.об.	<u>0,83</u>	<u>0,35</u>	н.об.	<u>17,09</u>	101,19	
0	1,35	1,11	1,51			0,02	0,01		1,95		2,05
7	<u>60,71</u>	<u>20,85</u>	<u>0,05</u>	-/-	-/-	<u>1,93</u>	<u>0,48</u>	-/-	<u>18,23</u>	102,25	
/	2,96	1,96	< 0,01			0,05	0,02		2,99		1,67
8	<u>46,79</u>	<u>23,53</u>	<u>2,99</u>	-/-	-/-	<u>0,54</u>	<u>0,39</u>	-/-	<u>24,51</u>	98,75	
	0,96	0,93	0,10			0,01	0,01		1,68		1,19
0	<u>50,99</u>	<u>22,88</u>	н.об.	-/-	-/-	<u>0,51</u>	<u>0,39</u>	-/-	<u>24,71</u>	99,48	
"	1,06	0,92				0,01	0,01		1,73		1,15
10	<u>45,70</u>	<u>24,60</u>	<u>0,56</u>	-/-	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	<u>27,40</u>	98,26	
10	0,97	1,01	0,02						1,96		1,02
11	<u>11,50</u>	<u>9,10</u>	<u>54,00</u>	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	<u>26,60</u>	101,20	
11	0,38	0,58	3,04						2,96		1,35
12	<u>19,30</u>	<u>10,30</u>	<u>40,20</u>	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	<u>30,30</u>	100,10	
14	0,36	0,37	1,27						1,90		1,05
13	<u>36,5</u>	<u>35,1</u>	<u>0,6</u>	<u>1,1</u>	н.об.	<u>1,6</u>	н.об.	н.об.	<u>26,4</u>	101,4	
15	1,71	3,18	0,05	0,03		0,04			4,16		1,20
14	<u>47,2</u>	<u>21,8</u>	<u>0,8</u>	н.об.	-/-	<u>1,0</u>	-/-	-/-	<u>25,1</u>	95,9	
17	1,04	0,92	0,03			0,01			1,85		1,08
15	<u>34,8</u>	<u>32,8</u>	<u>0,5</u>	-/-	-/-	<u>1,2</u>	-/-	-/-	<u>28,7</u>	98,0	
15	0,70	1,27	0,02			0,01			1,94		1,03
16	<u>46,5</u>	<u>22,6</u>	<u>2,3</u>	-/-	-/-	<u>1,8</u>	-/-	-/-	<u>26,9</u>	100,1	
	0,98	0,92	0,08			0,02			1,90		1,05

Состав серебряных колчеданов рудопроявления Ясное, мас. %

Примечание. В числителе — содержание, в знаменателе — атомные количества; не об. — не обнаружен, не ан. — не анализировался. Анализы №№ 6—9 любезно предоставлены В. Ф. Рябининым, 10—12 — заимствованы у О. А. Яковлевой.

тое отличие спектра отражения от эталонных показателей [1, 4]. На контакте с самородным серебром в ленаите на фоне снижения содержания серы наблюдается пропорциональное увеличение доли серебра с образованием дискретного ряда фаз, отличающихся переменным соотношением металл/ неметалл от 2/1 до 7/8. Этот ряд охватывает практически весь интервал соотношений металл/сера в природных сульфидах.

Среди обнаруженных в исследованных образцах элементов-примесей наиболее часто встречающимся являются Си и Нg. Реже отмечаются Pb, Bi, As. Кроме того, B. Ф. Рябининым установлена здесь стабильная примесь Cd (устное сообщение). Положительная корреляция между содержаниями Hg, Bi и As позволяет предполагать их совместное вхождение в состав ленаита. Наиболее вероятным источником этих элементов являются замещаемые ленаитом сульфиды меди.

Таким образом, характер взаимоотношений ленаита с другими минералами и закономерные вариации состава свидетельствуют о его образовании путем замещения относительно более ранних рудных минералов в условиях высокой активности Ag и S на начальной стадии становления основной серебряной минерализации.

Литература

1. Амузинский В. А., Жданов Ю. Я., Заякина Н. В., Лескова Н. В. Ленаит AgFeS₂ — новый минеральный вид // Записки ВМО, 1995. № 5. С. 85—91.

2. Сокерин М. Ю. Серебряная минерализация U-Ag-TR рудопроявления Ясное на Приполярном Урале // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы. Сыктывкар: Геопринт, 1995. С. 29—38. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; вып. 88)

3. Сокерин М. Ю. Серебряное оруденение Полярного и Приполярного Урала // Геология Европейского Севера России. Сб.4. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 134—145. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 103)

4. L. Bindi, P. Spry, G. Pratesi. Lenaite from the Gies gold-silver telluride deposits, Judith Mountains, Montana, USA: occurrence, composition, and crystal structure // The Canadian Mineralogist, 2006. V. 44. P. 207–212.

Результаты исследований флюидных включений в жильном кальците продуктивных отложений Астраханского газоконденсатного месторождения

Н. В. Сокерина¹, Н. Н. Зыкин²

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН; sokerina@geo.komisc.ru ²ООО «Газпром ВНИИГАЗ»; nznz@yandex.ru

Геологическое строение

Астраханское газоконденсатное месторождение (АГКМ) расположено в юго-западной части Прикаспийской низменности, в 70 км севернее г. Астрахани. В тектоническом отношении месторождение приурочено к центральной части Астраханского свода в составе Астраханско-Актюбинской системы сводовых поднятий. По характеру отложений и тектоническому строению в разрезе Астраханского свода выделяется два гидрогеологических мегакомплекса — подсолевой и надсолевой. Разделом комплексов является толща соленосных пород раннепермского возраста мощностью от 0 до 3,5 км, которая играет роль регионального флюидоупора и определяет гидрогеологические особенности отложений и их нефтегазоносность.

Разрабатываемая газоконденсатная залежь АГКМ приурочена к массиву преимущественно карбонатных толщ башкирского яруса. Отложения московского яруса здесь отсутствуют. Подстилающие продуктивный горизонт отложения серпуховского яруса (**C**₁**s**) представлены толщей плотных органогенных, участками доломитизированных известняков с прослоями тонкослоистых пиритизированных аргиллитов. Перекрывающие продуктивный горизонт отложения перми залегают с перерывом и представлены нерасчленённой глинисто-кремнисто-карбонатной толщей ассельскосакмаро-артинского возраста и кунгурскими сульфатно-карбонатно-галогенными образованиями, являющимися покрышкой разрабатываемой залежи АГКМ. Нижняя часть отложений перми (филипповский горизонт характеризуются локальным распределением зон, содержащих парафинистосмолистые нефти.

Структура башкирской залежи сформировалась при преимущественно складчатых деформациях вмещающих отложений и представляет собой пологую антиклиналь субширотного (3-С3) простирания [1]. Глубина залегания продуктивных толщ в центральной части свода до 4130 м. Тип залежи определяется как пластово-массивный с выделением коллекторов порового и порово-трещинного типов. Наличие микротрещиноватости в породах обеспечивает единство газодинамической системы залежи АГКМ.

Объекты и методы исследования

С целью выявления температурных и флюидодинамических условий образования АГКМ авторами были изучены газово-жидкие включения из кальцитовых жил черемшанского горизонта башкирского яруса, составляющего кровлю разрабатываемой залежи на западном фланге АГКМ. Изученные образцы были отобраны из керна скв. «Правобережная-1» с глубины 4215—4217 м. Вмещающие породы представлены толщей кремовосерых органогенно-обломочных перекристаллизованных известняков с широко развитой вертикально ориентированной трещиноватостью. Трещины от тонких (0.1-0.5 мм) до 2 см выполнены кальцитом. Кальцит был отобран из жилы мощностью 2 см и представлен молочно-белыми тонкокристаллическими агрегатами в зальбандах жилы и прозрачными кристаллами размером до 4 мм в открытой части трещины.

Нами выделены следующие два типа сингенетичных включений:

Первый тип представлен газовыми включениями. При охлаждении в некоторых из них происходила гетерогенизация газовой фазы, далее содержимое включений замерзало при температура близких —120 °С. При последующем нагревании наблюдалось плавление содержимого при температурах -87 (3 замера), -94±4 (23 замера) и -103±3 (13 замеров). Включения обычно имеют неправильную или ромбическую форму, размер не более 30 мкм, обычно около 10 мкм и встречаются в виде одиночных включений, либо небольшими группами.

Второй тип представлен двухфазовыми газовово-жидкими ($\mathcal{K}_{H20} + \Gamma_r$) флюидными включениями с газовой фазой не более 5 об. %. Температура эвтектики водно-солевого раствора равна — 33 ± 1 °C, что может свидетельствовать о присутствии MgCl₂. При замораживании обычно образуются газогидраты, которые плавятся при температурах от -0.7 до +4.0 °C, (чаще при -2.4 °C). Температура гомогенизации включений равна 100—134 °C. Включения обычно имеют ромбическую форму, размер до 30 мкм (чаще не более 10 мкм). Они встречаются в виде одиночных включений, либо небольшими группами. Количество замеров — 14.

Вывод

Образование кварцевых прожилков залежи проходило при температурах 130 °C при участии флюида, обогащенного хлоридами магния.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геонаука».

Литература

1. Ильченко В. П. Нефтегазовая гидрогеология подсолевых отложений Прикаспийской впадины / Под ред. Е. В. Стадника. М.: Недра, 1998. 288 с.

Титаномагнетит из перовскитовых руд месторождения Африканда (Кольский п-ов)

С. В. Соколов, И. Г. Быстров

ФГБУ «ВИМС»; vims-sokol@mail.ru

В мире, главным образом в России, известно немало перовскит-титаномагнетитовых месторождений, которые рассматриваются как нетрадиционный источник титанового сырья [1]. В рудах некоторых из них перовскит преобладает над титаномагнетитом (Африканда и Жидойское в России, Айрон-Хилл в США). Например, изученная в ВИМСе технологическая проба с месторождения Африканда содержала 65 мас. % перовскита и 7 мас. % титаномагнетита [2]. Вследствие таких соотношений в пробе проявились два подтипа руд — заметно преобладающий существенно перовскитовый (с редким титаномагнетитом) и титаномагнетит-перовскитовый, которые, однако, не слагают самостоятельные тела, а тесно перемежаются в пространстве, постепенно переходя друг в друга.

Результаты минералого-аналитического изучения данной рудной пробы указывают на две генерации титаномагнетита. К ранней относятся крупные выделения (0,5—1,8 см), обычно изометрично-округлые или обладающие нечетко выраженным октаэдрическим габитусом, которые группируются в скопления до 3—5 см в поперечнике. Поздняя разновидность обычно встречается в виде вкрапленности аллотриоморфных зерен, но иног-

MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Сумма	Сумма примесей				
Ранний титаномагнетит, n = 5												
1,21	0,53	11,78	0,07	2,28	26,78	57,83	100,48	4,09				
Поздний титаномагнетит, n = 3												
0,78	0,24	6,86	0,08	1,74	29,42	60,36	99,48	2,84				
Титансодержащий магнетит (после распада), n = 30												
0,40	0,23	1,36	0,09	0,22	30,28	67,53	100,11	0,94				

Химический состав титаномагнетитов (средние значения, мас. %)

да образует сплошные массы. Для неё характерна широкая вариативность размеров индивидов в одном сообществе: 0,3—1 мм, 0,03—2,5 мм, 0,8—5 мм.

Известно [3], что в титаномагнетитах из пород массива Африканда установлены структуры распада твёрдого раствора, состоящие из ульвошпинели и ильменита. Подобные структуры часто фиксировались в комбинированных шлифах при больших увеличениях в крупных титаномагнетитах изученной пробы. Рентгенографический анализ показал, что они на 80-85 % состоят из Ті-содержащего магнетита ($a_0 = 8.408 \pm 0.005$ Å) и возникших в процессе распада ильменита (9-13 %) и фазы, промежуточной по составу между магнетитом и ульвошпинелью (6—7 %) с $a_0 = 8.44$ Å. В относительно мелкозернистом позднем титаномагнетите структуры распада встречаются намного реже. Они представлены теми же минеральными образованиями, которые присутствуют в меньшем количестве: 6,5-10 % ильменита и 4 % магнетитульвошпинелевой фазы с $a_0 = 8.431 \pm 0.007$ Å.

Результаты электронно-зондового микроанализа показали, что немалое число зерен титаномагнетита проявляет гетерогенное строение, обусловленное обильным количеством включений, образовавшихся в процессе распада твердого раствора. Большинство из них обладает игольчатым и тонкопластинчатым габитусом и имеет состав, близкий к ильмениту или к магнетит-ульвошпинелевой фазе. Достоверно определить химический состав этих продуктов распада не удалось, так как изза их мельчайших размеров зонд постоянно захватывал вещество магнетита-хозяина.

В зернах титаномагнетитов, переполненных выпавшими в ходе распада фазами, изредка встречаются реликтовые участки, сложенные нераспавшимся минералом (см. таблицу). Матрица магнетита, сбросившая примесные элементы в продукты распада, имеет остаточный состав, отличающийся от такового первичных титаномагнетитов низкими концентрациями титана и всех примесных элементов.

Приведённые данные свидетельствуют о присутствии в рудной пробе двух генераций титаномагнетита, которые отличаются размерами и степенью идиоморфизма индивидов, первичным химическим составом и суммарным содержанием элементовпримесей, а также количеством продуктов распада.

Литература

1. Тигунов Л. П., Быховский Л. З., Зубков Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения // Минеральное сырьё. Серия геолого-экономическая, № 17. М.: ВИМС, 2005. 104 с.

2. Соколов С. В. О новом нетрадиционном типе титановых руд. // Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования. Материалы Всероссийской конференции, посвященной 85-летию ИГЕМ РАН. М.: ИГЕМ, 2015. С. 243—244.

3. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М.: Недра, 1965. 772 с.

Структурный типоморфизм низкотемпературных природных карбонатов кальцит-доломитового ряда

Э. П. Солотчина, П. А. Солотчин, Н. А. Пальчик, В. П. Артамонов ИГМ СО РАН, Новосибирск; solot@igm.nsc.ru

Ярко выраженным типоморфизмом кристаллических структур обладают карбонаты, активно участвующие в химических, физических и биологических процессах на протяжении всех геологических эпох. Карбонатные минералы характеризуются широким спектром изоморфизма в кристаллической решетке, наличием полиморфных модификаций, существенными вариациями степени порядка/беспорядка в структуре и относятся к числу наиболее перспективных объектов для изучения геологического прошлого [1]. Цель работы — исследование состава и структуры хемогенных карбонатов кальцит-доломитового ряда в донных осадках малых солёных озёр с преимущественно карбонатной седиментацией, закономерностей их формирования и последовательности осаждения в зависимости от прошлых изменений климата и окружающей среды. Методы исследований — XRD анализ (дифрактометр ARL X'TRA, излучение CuK_α), ИК-спектроскопия (Фурье спектрометр VERTEX 70 FT IR), сканирующая электронная микроскопия, РФА СИ и атомная абсорбция.

Наши исследования показали, что в ансамбле карбонатных минералов наиболее распространены и исключительно изменчивы Мд-кальциты и Са-избыточные доломиты, обладающие необычными и далеко ещё не изученными свойствами. Детальные структурные исследования Мg-кальцитов затруднены из-за отсутствия монокристаллов необходимого качества и размера. По химическому составу, положению основных аналитических пиков на рентгенограммах и ряда полос поглощения в ИК-спектрах Мд-кальциты располагаются между кальцитом CaCO₃ и доломитом CaMg[CO₃]₂. Из значительного различия ионных радиусов Mg²⁺ (0,72 Å) и Ca²⁺ (1,00 Å) в шестерной координации следует, что твердые растворы системы СаСО₃-MgCO₂ должны существовать лишь в ограниченном интервале содержания в них магния. В иных случаях будет возникать деформационное давление, препятствующее устойчивости решетки. Это означает, что Mg-кальциты, содержащие в структуре более чем несколько мол. % МgCO₃, должны быть метастабильны. Тем не менее, они широко распространены в природе и содержание MgCO₃ в Мд-кальцитах может достигать 43 мол. %, вплоть до состава Са-избыточного доломита [2]. В настоящее время Mg-кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы, структура которых меняется в ряду кальцит-доломит от истинных твердых растворов до смешанослойных структур, определяя их устойчивость. Эти структуры представляют собой последовательности кальцитовых и магнезитовых слоев, чередующихся с разной степенью порядка, образуя домены нанометрической размерности.

Диагностика карбонатов кальцит-доломитового ряда методом XRD анализа проводилась нами по наиболее интенсивным у тригональных карбонатов отражениям *hkl*=104 в области углов 28—32° 2Θ CuK_α. Значения межплоскостных расстояний d_{104} , располагаются в интервале от 3,036 Å (кальцит) до 2,887 Å (стехиометрический доломит) и служат мерой магнезиальности. Для Мд-кальцитов линейные соотношения выдерживаются лишь в пределах содержания МgCO₃ до 18 мол. %. Повышение концентрации Мд вызывает усложнение характера указанной зависимости. Провал на XRD профилях Mg-кальцитов в области 2 CuK_a=30° можно объяснить перестройкой структуры истинных твердых растворов в структуры смешанных «доменных» кристаллов. В структуре Са-избыточного доломита избыток CaCO₃ по разным данным составляет 7-10 % в сравнении со стехиометрическим доломитом. В отличие от Мд-кальцитов Саизбыточные доломиты обладают более сложной системой структурного порядка [3]. Исходя из того, что смешанослойная структура Са-избыточного доломита более близка структуре высоко-Mg кальцита, нежели доломита sensu stricto, можно полагать, что этот смешанный кристалл является крайним членом ряда Са-Мд безводных карбонатов и имеет генезис отличный от стехиометрического доломита [2].

Осаждение тех или иных карбонатов определяется рядом факторов: Mg²⁺/Ca²⁺ отношением в воде, её карбонатной щелочностью, солёностью, величиной рН, температурой, органической продуктивностью озера, которые контролируются водным балансом, зависящим от климатических условий. Аридизация климата, сопровождающаяся падением уровня вод, увеличением в них отношений Mg/Ca и Sr/Ca, приводит к осаждению серии высокомагнезиальных кальцитов и Са-доломитов и наоборот — теплый и влажный климат способствует формированию низкомагнезиальных и промежуточных Мg-кальцитов. Выполненные исследования позволяют воссоздать сложную историю эволюции водного бассейна, определяемую климатом региона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 14-05-00296 и № 16-05-00244).

Литература

1. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy. / Ed. R. J. Reeder. — Washington: Mineralogical Society of America, 1983. V. 11. 394 p.

2. Deelman J. C. http://www.jcdeelman.demon.nl/ dolomite/bookprospectus.html.

3. Drits V. A., McCarty D. K., Sakharov B., Milliken K. L. // Canad. Mineral. 2005. V. 43. P. 1255–1290.

Особенности химического состава цирконов из рудной зоны Кулэмшор (Приполярный Урал)

О. В. Удоратина¹, Д. А. Варламов², С. С. Шевчук¹ ¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *udoratina@geo.komisc.ru* ² ИЭМ РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Комплексная (радиоактивно-редкоземельноредкометалльная) рудная минерализация локализована в катаклазированных грейзенизированных и альбитизированных гранитах Кулэмшорского участка в южной части Торговско-Кефталыкского гранитного массива (верховья р. Торговая, Приполярный Урал) [1]. Характеристика пород, минералов, морфологические особенности разных генераций циркона и среды минералообразования приведены в работах [1—3].

В работе изучены особенности химического состава разных типов цирконов (Zr₁—первичных,

катаклазированных, милонитизированных; Zr₂ — новообразованных переотложенных кристаллитов), а также характер распределения элементов в минералообразующем матриксе в межзерновом и в межкатаклазовом пространстве. Исследования проводились в шлифах на эпоксидной основе и аншлифах. Данные по новообразованным цирконам с кристаллографическим габитусом (Zr₃) здесь не рассматриваются.

Было обнаружено, что с рудными минералами, локализованными в межкатаклазовом пространстве, ассоциирует преобразованный циркон.





Типы цирконов. Номера точек соответствуют номерам в таблице, буквенные обозначения (а-ж) в шапке таблицы соответствуют рисуночным. Ab — альбит, Fsp — калиевый полевой шпат, Q — кварц, Mu — мусковит

Компо-	а-т1	а-т2	а-т3	а-т4	а-т5	а-тб	б-т1	б-т2	б-т3	б-т4	в-т1	в-т2	в-т3	в-т4	в-т5	в-тб	в-т7	г-т1	г-т2	г-т3	л-т1	л-т2	л-т3	л-т4	е- т1	е- т2	е- т3	ж-т1	ж-т2
нент			. 10				• • •	• • •	0 10	° 1 .			2 10	211	2 10	2 10	2 1/		· ·	1.10	~	~	<u> </u>	<u> </u>	• • •	• • • •	• •••		
MgO																0,98	0,88						0,59					0,77	1,27
K_2O														0,89	0,77	4,08	3,25		0,79						0,93				1,01
Na_2O																	7,78	2,87	0,65	0,67					0,88				
Al_2O_3									1,91	1,08				1,2	1,44	7,62	17,58	4,37	2,35	1,1			0,94	6,77	3,49		1,49	2,26	3,03
SiO_2	32,28	31,84	32,73	32,75	32,26	33,07	32,58	33,71	32,94	35,5	32,83	32,77	32,97	34,27	34	36,42	56,95	41,07	37,68	34,06	38,37	35,82	32,62	31,68	37,61	35,17	39,19	36,66	46,95
CaO																								5,44					0,66
FeO									1,1							2,59	3,35				0,96	0,7	1,16	10,13			1,05	1,47	2,97
ZrO_2	62,52	61,59	65,41	63,86	64,41	64,55	64,8	66,57	61,66	67,7	65,3	66,3	64,5	63,8	63,8	41,1	14,41	56,9	61,14	62,16	64,86	64,29	61,96	32,6	56,63	67,9	46,92	55,01	33,49
HfO_2	1,55	1,32	0,9	1,75	1,17	2,07	1,75	1,61	1,53	1,87	1,54	1,73	1,21	1,09	0,87			1,05	1,17	0,88	2,23	2,35	1,2		1,77	1,47	1,3	1,4	
La O ₃																								2,41					
Ce_2O_3																								5,97					
Nd_2O_3																								1,96					
Y_2O_3																													1,09

Химический состав (мас. %) цирконов и среды рудной зоны Кулэмшора

Примечание. Определение выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на сканирующим электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMH с энерго-дисперсионной приставкой X-MAX Oxford instruments. Пустые ячейки — ниже предела детектирования.

Выделяются два морфологических типа цирконов: (1) первичные кристаллы (Zr₁); при этом можно наблюдать, как они разрушаются и частично «перемещаются» под влиянием внешних деформаций в катакластические трещины; (2) «перисто-линзовидные» и различной «трещинной» морфологии тела, сложенные регенерированными кристалликами (суб)микронной размерности, заполняющими межкатаклазовые трещины. Последние располагаются в гетерогенной псевдоаморфной фазе «опалового»(?) типа (поскольку мы полагаем, что в межзерновом пространстве и трещинах, образованных при катаклазе, перемещался гетерогенный раствор (суспензия), в котором находились и жидкая, и твердая фазы).

Как видно на рисунке (a, б) и показано в таблице (a-t1-6, б-t1-2, в-t1-3) химические составы первичных цирконов или их обломков тривиальны и значимых примесей, кроме Hf, не наблюдается. Как только циркон начинает подвергаться катаклазу и милонитизации (измельчению) и регенерировать, в составах начинают появляться (кроме Hf), элементы среды минералообразования подрастворенных или новообразующихся мусковита (K, Fe, Al), калиевого полевого шпата (Al, K), альбита (Al, Na), эгирина, (Na, Fe, Mg) алланита (Ca, LREE) и даже Y (рисунок, г-ж, таблица б-т3-4, вт4-7, г, д-т1-3,е, ж-т1). Суммы, как правило, занижены, что указывает на присутствие воды и летучих. Этот эффект может быть объяснен двояко: (1) вхождением в агрегат циркона наноразмерных (сотни нм) микровключений как указанных породообразующих минералов, так и флюидной среды (воды, CO_2); (2) гидратацией циркона с разбалансировкой его структуры и вхождением в нее как воды, так и Ca, Fe, REE и прочих примесей. Вещество, располагающееся между кристаллитами (таблица, в-т6—7, д-т4, ж-т2) также содержит Zr₂O.

Исследования проводятся в рамках проекта УрО РАН № 15-18-5-46 «Минерагения севера Урала и Тимана в связи с закономерностями их геологического развития, основные эпохи рудообразования».

Литература

1. Удоратина О. В., Капитанова В. А., Варламов Д. А. Гранитоиды Кулемшорского массива (Приполярный Урал) // Известия КНЦ УрО РАН 2014, Выпуск 1 (17). С. 57—70.

2. Удоратина О. В., Варламов Д. А., Ракин В. И. Гидротермально-метасоматический, циркон (Кулемшорское проявление, Приполярный Урал) // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения — 2014): Материалы докладов Минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 25—27.

3. Udoratina O. V., Varlamov D. A., Shevchuk S. S. Composition of mineral-forming environment of rare metal Kulemshor mineralization (Subpolar Urals) / Alkaline Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits. Proceedings of XXXII International Conference. Apatity, 7–14 August 2015, – M.: GEOKHI RAS, 2015. P. 136–137. ISBN 978-5-905049-10-1.

Новообразованные гидроксиды алюминия и гидрослюды Верхнекамского месторождения

И. И. Чайковский, О. В. Коротченкова Горный институт УрО РАН, Пермь; *ilya@mi-perm.ru*

В соляной толще Верхнекамского месторождения солей (Пермский край) зафиксированы разнообразные алюминийсодержащие минералы (адуляр, альбит, анальцим, мейкснерит), свидетельствующие об активном изменении исходного обломочного алюмосиликатного материала, поступавшего в эвапоритовый бассейн на стадии седиментации [1—4].

Детальное послойное изучение с помощью электронного микроскопа (VEGA 3 LMH (Tescan) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20, Горный институт УрО РАН, г. Пермь) нерастворимого в воде остатка солей разреза скважины 704/1 Половодовского участка позволило выявить новые аутигенные алюминийсодержащие минералы: двойные гидроксиды и слоистые силикаты.

Лесюкитоподобные фазы в виде пинакоидальных кристаллов зафиксированы в пласте Г на поверхности двух кристаллов доломита с блочной поверхностью. Профилирование поверхности одного из кристаллов, содержащего хлор и серу, показало их зональное распределение и наличие между этими анионами (Cl, SO₄) обратной зависимости, что говорит об их вхождении в одну структурную позицию. Пересчет анализов позволил показать наличие двух изоморфных рядов: безводная (Al₃(OH)₈Cl)-водная (Al₃(OH)₈Cl×4H₂O) фазы и хлоридная (Al₃(OH)₈Cl×4H₂O)-сульфатная (Al₃(OH)₇(SO₄)×2H₂O) фазы. То есть вариации состава обусловлены как сменой дополнительного иона (Cl, SO₄), так и вариациями количества молекул воды даже в пределах одного кристалла. Срастание этих фаз с «блочным» доломитом, который является переходной формой от диагенетических гладкогранных кристаллов к поздним пинакоидальным, может говорить об эпигенетической природе этой минерализации. Наличие зональности указывает на то, что активность хлор- и сульфат– иона при этом неоднократно изменялась.

Туниситоподобная фаза зафиксирована в кровле карналлитового пласта В в виде мелких (0.3—0.6 мм) желваков белого цвета, состоящих из волокнистых и листоватых индивидов. От тунисита она отличается более высоким содержанием алюминия — пять формульных единиц против четырех в тунисите. Попытка сбалансировать формулу показывает, что наиболее оптимальной является следующая: (K,Na)₂Ca₄Al₁₀(CO₃)₆(OH)₁₂Cl₂.

Гидрослюдистые минералы представлены как обломочными зернами, так и новообразованными кристаллами. Первые зафиксированы во всем разрезе соляной толщи и отвечают калиевому монтмориллониту (K_{0,2}(H₃O)_{0,8})(Al_{1,0}Mg_{0,8}Fe_{0,2})(Si_{4,0}O₁₀). Вторые отмечены на поверхности обломочных зерен в ассоциации с идиоморфными кристаллами кварца и калиевого полевого шпата. По составу новообразованные фазы отвечают ректориту $(K_{0,2}(H_3O)_{0,8})$ (Al_{1.6}Mg_{0.4})(Si_{3.5}Al_{0.5})O₁₀(Cl_{0.2}(OH)_{1.8})×2(H₂O) и иллиту KAl₂(Si₃Al)O₁₀(Cl,OH)×5H₂O. От обломочных частиц к новообразованным, происходит увеличение содержания калия, алюминия, воды и уменьшение магния, железа и кремния. Вынос кремния и магния из гидрослюд обычно связывается с процессами их выветривания, а рост содержания калия происходит только в условиях его высокой активности. Прямая связь (1:1,2) последнего с содержанием хлора может говорить не только об их совместном вхождении в межслоевые промежутки, но и наличии определенной стехиометрии между ними.

Образование высокоглиноземистых гидроксидов связано с разложением алюмосиликатного материала, причиной которого может являться как гидролиз, так и предложенный ранее механизм сульфатредукции [5], приводящий к экстракции из глинистых минералов металлов и разложению их структуры.

Образование ректорита и иллита на поверхности обломочной гидрослюдистой частицы может

указывать на их образовании не за счет трансформации последней, а растворения и пространственной перегруппировки элементов. Об этом же свидетельствует соседство с новообразованным калиевым полевым шпатом и кварцем. При этом магний, несмотря на его высокое содержание к карналлитовом пласте В, в кристаллическую решетку гидрослюд не входит, а хлор коррелирует с калием, что позволяет предполагать присутствие KCl в виде структурных модулей.

Если ранее считалось, что глиноземистые минералы в условиях солеродного бассейна взаимодействуют только с катионами (калий, натрий, кальций) [1, 2, 3]. Однако выявленные минеральные фазы свидетельствуют о взаимодействии алюмосиликатного материала еще и с хлором и сульфат-ионом. Морфология минералов говорит об их формировании на стадии эпигенеза. Таким образом, новообразование алюминийсодержащих минералов происходит в результате реакции, как на катионном, так и анионном уровне.

Исследования выполнены в рамках проекта УрО РАН № 15-18-5-16.

Литература

1. Аполлонов В. Н., Барсанов Г. П. и др. О полевом шпате галопелитов Верхнекамского месторождения // Докл. АН СССР, 1975. Вып. 225. С. 908—910.

2. Чайковский И. И., Чиркова Е. П. Аутигенные полевые шпаты Верхнекамского месторождения солей / / Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Сб. науч. статей. Перм. гос. нац. иссл. ун-т. Пермь, 2013. Вып. 16. С. 68—74.

3. Чайковский И. И., Чайковская Е. В. Анальцим Верхнекамского месторождения солей // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2013): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. С. 154—157.

4. Чайковский И. И., Чайковская Е. В. Бишофит, кристобалит и мейкснерит Верхнекамского месторождения солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Сб. науч. ст. Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2015. Вып. 18. С. 133—144.

5. Чиркова Е. П., Чайковский И. И. О роли сульфат-редукции в минералообразовании на Верхнекамском месторождении солей // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Сб. науч. ст. Перм. ун-т. Пермь. Вып. 15. 2012. С. 79—84.

Структурные преобразования хромшпинелидов под воздействием тектоники

А. Н. Юричев

Томский государственный университет, Томск; juratur@sibmail.com

Выявление положения, прогнозирование размеров, морфологии и качества рудных тел в массивах конкретных формаций определяется локальными критериями прогноза, основанными на структурных, петрографических, петрохимических и минералогических особенностях. При анализе степени локализации жильных тел хромитов в исследуемом объекте, а также выяснения роли и интенсивности тектонического фактора успешно показали себя методы микроструктурного анализа оливина и пироксенов [2-4]. Однако число работ, посвященных изучению микроструктур хромшпинелидов, формирующихся под воздействием пластических деформаций и тектонического преобразования, невелико [1, 5]. Вместе с тем подобные исследования для ряда других рудных элементов оказались весьма информативными при расшифровке генезиса и метаморфизма руд. Пример данных исследований наводит на мысли о необходимости детального изучения морфологического строения рудообразующих хромшпинелидов.

Предварительно проведенные исследования в полированных аншлифах показывают, что воздействие тектонического агента находит свое отражение не только на морфологическом преобразовании сливных рудных тел (будинаж, образование мелких разрозненных линз), но и в преобразовании отдельных зерен. Наиболее хорошо данные преобразования наблюдаются от средневкрапленных руд и гуще. При этом контакты зон тектонического преобразования и направленность таких зон достаточно детально прослеживаются (рис., δ). Это обстоятельство, при условии отбора ориентированных образцов, позволяет отследить направленность развития тектонических преобразований в исследуемом объекте на микроуровне.

Отдельные зерна хромшпинелидов в таких тектонических зонах преобразования частично раскалываются и дробятся вследствие поворота и соударения друг с другом (рис., *в*—*г*). Как следствие всего этого, в последующем происходит «растаскивание» по трещинкам отдельных фрагментов



Структурные преобразования хромшпинелидов Кемпирсайского массива под воздействием тектонического фактора

зерен и увеличение интенсивности их метаморфического преобразования.

Таким образом, исследование микроструктур хромшпинелидов позволяет оценить морфологическую сохранность оруденения и его предварительный качественный состав. При этом хромитовые тела будут сохранять первоначальную форму в участках исследуемого объекта, не подвергшихся тектонической переработке, дроблению. В противном случае происходит будинаж рудных тел, образование мелких разрозненных линз, раскалывание и дробление отдельных зерен и, как следствие всего этого, увеличение интенсивности их метаморфического преобразования, вплоть до полной потери их промышленной ценности.

Литература

1. Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из. / Под ред. В. Н. Пучкова, Д. С. Штейнберга. Свердловск: УрОАН СССР, 1990. 227 с.

2. Чернышов А. И., Юричев А. Н. Петроструктурная эволюция ультрамафитов Калнинского хромитоносного массива в Западном Саяне // Геотектоника, 2013. № 4. С. 31—46.

3. Чернышов А. И., Юричев А. Н. Структурная эволюция дунитов и хромитов Харчерузского массива (Полярный Урал) // Геотектоника, 2016. № 2. С. 62—77.

4. Шмелев В. Р. Гипербазиты массива Сыум-Кеу (Полярный Урал). Структура, петрология, динамометаморфизм. Екатеринбург: УрО АН СССР, 1991. 79 с.

5. Christiansen F. G. Deformation of chromite: S.E.M. Investigations // Tectonophysics, 1986. Vol. 121, № 2–4. P. 175–196.

Особенности распределения изоморфных компонентов в смешанных кристаллах АДП-КДП

С. Н. Бочаров, Л. Ю. Крючкова, С. О. Савельев

Санкт-Петербургскийгосударственный университет, Институт наук о Земле, каф. кристаллографии, Санкт-Петербург, 2106@list.ru

Смешанные кристаллы являются перспективными материалами для различных областей промышленного применения. Однако подходы к их получению опираются на таковые для кристаллов фиксированного состава и не учитывают особенностей роста смешанных кристаллов [1]. К таким особенностям можно отнести наличие метасоматической компоненты, приводящей к одновременному росту равновесных по составу областей кристалла и растворению неравновесных, композиционная микрокластерная неоднородность и некоторые другие особенности, что приводит к существенным сложностям в выращивании крупных бездефектных смешанных монокристаллов. Ярким примером системытаких кристаллов является система ADP-KDP, которая характеризуется существенным различием в параметрах элементарной ячейки крайних членов ($\Delta a = 0.029$ Å, $\Delta c = 0.575$ Å). Уже при небольших отклонениях состава раствора от чистых компонентов (более 10 мол. %), растущие кристаллы начинают расщепляться, а при составах раствора близких к соотношению 50/50 формируются сильно расшепленные кристаллы сходные со сферолитами. Расщепление растущих кристаллов связывают с напряжениями гетерометрии, формирующимися изза разницы в метрике элементарных ячеек блоков разного состава, присутствующих в смешанных кристаллах (микрокластерная неоднородность). Таким образом, получение смешанных монокристаллов в этой системе возможно только в случае подавления микрокластерной неоднородности, являющейся следствием флуктуации на границе кристалл-раствор. Нами были разработаны подходы к получению крупных монокристаллов смешанных соединений, позволяющие обойти ограничения, накладываемые особенностями роста кристаллов в этих системах. Эти подходы основываются на следующих принципах: (1) использование метода изотермического испарения для снижения величины движущей силы и уровня температурных флуктуаций; (2) резкое снижение нормальной скорости роста до скоростей, обеспечивающих релаксацию состава поверхностного слоя; (3) перемешивание раствора для снижения уровня флуктуаций на границе кристалл-раствор; (4) использование затравочных кристаллов, полученных из раствора максимально близких по составу к маточному; (5) наличие в ростовой системе спонтанно выпавших кристаллов, компенсирующих изменение состава раствора по мере роста основного кристалла. На основе перечисленных подходов нами были получены крупные монокристаллы в системе ADP-KDP (размером в первые сантиметры) в растворах ADP с содержанием KDP до 25 мол. %. Полученные кристаллы были изучены методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновской микротомографией и спектроскопическими методами. Выращенные кристаллы характеризуются наличием трещин нормальных к L4 и оптически чистых зон пригодных для изготовления оптических элементов. Во всех кристаллах присутствует внешняя зона, обедненная Ккомпонентой. В то же время зоны, находящиеся в объеме кристаллов обогащены К-компонентой. Проведенный количественный микроанализ не выявил различия в составе между зонами, т.е. разница состава находится в пределах погрешности. Рентген-микротомографические исследования, проведенные для этих кристаллов, не выявили существенной зональности в объеме кристаллов. Таким образом, использование вышеперечисленных подходов позволяет получать крупные монокристаллы в смешанных системах.

Работа поддержана РФФИ (проекты 16-2911727, 16-05-00837). Исследования выполнены в ресурсных центрах СРбГУ «Геомодель», «Рентгендиффракционные методы исследования», «Лазерная спектроскопия».

Литература

1. Гликин А. Э. Полиминерально-метасоматичес-кий кристаллогенез. СПб.: Нева, 2004, 300 с.

3. Минералогическая кристаллография и кристаллогенезис

Эволюция кристаллической структуры природного шабазита при сжатии в проникающей среде

В. В. Бакакин¹, Ю. В. Сереткин² ¹ИНХ СО РАН, Новосибирск; *bakakin@niic.nsc.ru* ²ИГМ СО РАН, Новосибирск; *yuvs@igm.nsc.ru*

Монокристалл шабазита $Ca_{1.83}Na_{0.11}K_{0.09}$ [Al_{3.86}Si_{8.14}O₂₄]·12.7H₂O (р. Хилок, Забайкалье) исследован при нормальных условиях (н.у.) на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini (излучение MoKa). Затем этот же кристалл был изучен при высоком давлении в ячейке с алмазными наковальнями. В качестве передающей давление жидкости использовалась смесь этанол:вода в пропорции 1:1. Структура уточнена при нормальных условиях и при 2,21 ГПа (R1 = 0.080, wR2 = 0.147) и 3,67 ГПа (R1 = 0.109, wR2 = 0.226).

Зависимости параметров элементарной ячейки (э.я.) шабазита от давления представлены на рис. 1. Параметр *а* во всем диапазоне уменьшается с ростом давления, тогда как *с*-параметр на начальном этапе несколько увеличился, очевидно, из-за вхождения дополнительного количества H_2O . При последующем повышении давления структура регулярно сжимается и по этому направлению. Объем э. я. уменьшается во всем изученном интервале давления; наблюдается небольшое изменение наклона кривой с ростом давления: ниже 2-х ГПа сжимаемость несколько меньше, чем при 2 < P < 4 ГПа; выше 4-х ГПа сжимаемость вновь несколько уменьшается.

Влияние сжатия на структурные характеристики проявляется в дозаселении водных позиций, так что содержание H₂O при 2,21 ГПа увеличивается до 17(2) молекул на формульную единицу и далее остается постоянным. Заселение новых позиций не зафиксировано.



Рис. 1. Изменение параметров гексагональной ячейки шабазита при высоком давлении

Точность уточнения структуры при 3,67 ГПа существенно ухудшилась в сравнении с предыдущей точкой. Это связано с нарастанием степени триклинного искажения ячейки выше трех ГПа. На рис. 2 показано отклонение углов э.я. от гексагональной метрики. Очевидно, имеет место фазовый переход 2-го рода с понижением симметрии до моноклинной (пр. группа С2/ *m*) или триклинной. Отметим, что уточнение структуры в моноклинной сингонии существенного улучшения параметров уточнения не дало. Можно предположить, что фаза высокого давления шабазита все же триклинная. Аналогичный переход был обнаружен в [1] в шабазите, сжатом в непроникающей среде, при заметно меньшем давлении (около 2-х ГПа).

Переход шабазита при сжатии в непроникающей среде [1] сопровождается скачкообразным сжатием структуры (рис. 3). Согласно нашим экспериментам, при сжатии в проникающей среде все изменения регулярны. Очевидно, причина этого – разное содержание H₂O. Дополнительная гидратация стабилизирует структуру, хотя и не препятствует понижению симметрии. Стоит отметить, что ранние результаты этих же авторов [2] не содержат каких-либо намеков на фазовый переход. Причина, по-видимому, в разном содержании H₂O в структуре изученных образцов, обусловленном разным набором внекаркасных катионов. Интересно, что образец, не испытывающий перехода, по-



Рис. 2. Отклонение метрики э.я. шабазита от гексагональной при высоком давлении



в водосодержащей среде (●) и силиконовом масле (◆ [1], ■ [2])

добно нашему образцу, на начальном этапе сжатия демонстрирует расширение по *c*-оси [2].

Можно констатировать, что дополнительная гидратация шабазита под давлением несколько стабилизирует его структуру, не сопровождаясь радикальной перестройкой внекаркасной подсистемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-05-00401).

Литература

1. Leardini L., Quartieri S., Vezzalini G., Martucci A., Dmitriev V. Elastic behavior and high pressure-induced phase transition in chabazite: New data from a natural sample from Nova Scotia // Micropor. Mesopor. Mater., 2013. V. 170. P. 52–61.

2. Leardini L., Quartieri S., Vezzalini G. Compressibility of microporous materials with CHA topology: 1. Natural chabazite and SAPO-34// Micropor. Mesopor. Mater., 2010. V. 127. P. 219–22.

Кононовит NaMg(SO₄)F и аналоги: кристаллогенетический анализ в аспекте катионных подрешеток

В. В. Бакакин¹, О. В. Кононов²

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; *v_bakakin@mail.ru* ²МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; *okonon@yandex.ru*

Новый минерал кононовит NaMg(SO₄)F [1] первый сульфатный член структурного семейства дурангита NaAl(AsO₄)F — тилазита CaMg(AsO₄)F изокита CaMg(PO₄)F. Известен обширный синтетический ряд NaM²⁺(SO₄)F-аналогов [2]. К этому семейству относят и оксосиликаты группы титанита CaTi(SiO₄)O. Цель нашей работы — рассмотреть кононовит, как представителя данного структурного типа, в аспекте современных катионнокаркасных представлений [3], которые способствуют выявлению кристаллогенетического (структуро-образующего) механизма.

Кристаллографические данные кононовита [1]: a = 6.662, b = 8.584, c = 7.035 Å, β = 114.06°, Z = 4, простр. гр. *C*2/*c*. Его структура в привычном «анионном» аспекте — с акцентом на выделение мотивов из катион-центрированных полиэдров показана на рис. 1. Базовый блок структуры — цепочка из MgO₄F₂-октаэдров, стянутая в ленты (SO₄)-тетраэдрами и Na в одношапочных тригональных призмах. Из таких лент сформирован каркас. Однако, при наглядности структурного мотива причины его образования остаются скрытыми.

На рис. 2 структура кононовита дана в «катионном» аспекте. Катионные подрешётки (катионные каркасы) формируются таким образом, чтобы создать для анионов — в первую очередь комплексных, «жёстких» - полости нужной конфигурации, обусловленные количеством анион-катионных связей. Тетраэдр (SO₄)²⁻ стерически жёсткая структурная единица. Его кислородные вершины валентно насыщены до $6^+/4 = 1.5^+$. Остающийся заряд компенсируется Mg, Na-O связями. В NaMg(SO₄)F [2] шесть Mg-O связей в интервале 2.09—2.12 Å и семь Na-O связей 2.45—2.70 Å. Огрубленно нх валентные усилия $2^+/6 = 0.33$ и $1^+/7 =$ 0.14, и для баланса каждому атому кислорода (SO₄)²⁻ требуются в ближнем окружении — помимо S⁶⁺ — ещё один Мg и один-два Na. Нужные полости (девятивершинники) формируются при наложении плотных катионных сеток с типичной конфигурацией (рис. 2, a-e). Для F^{1-} в них организованы тригональные петли с короткими связями Mg-F (1.9 E×2) и Na-F (2.15) Å.

Рассматривается также очень представительное сопоставление в катионном аспекте кристаллических структур $NaMg(PO_4)$ — как бесфтористого «аналога» кононовита — и уклонсковита $NaMg(SO_4)F(H_2O)_2$, который развивается по кононовиту во влажном воздухе.



Рис. 2. Структура кононовита в «катионном» аспекте. а) Проекция [010]; чередование «сильных» сеток *bc* из Na, Mg, S-катионов (плюс F⁻). б) Одна катионная сетка *bc* (*b* по вертикали) с F⁽³⁾ в треугольных петлях и (SO₄) в пятиугольных петлях. *в*) Анион (SO₄) внутри 9-вершинника Na₅Mg₄. *е*) 11-вершинник как совокупность T-девятивершинника плюс два F-полуоктаэдра; из этих полиэдров составлена вся катионная матрица; *д*) укладка 9-вершинников (проекция [010]); *е*) то же в проекции [100]; заштрихованы цепи из треугольников F^(Mg2Na)

Кристаллохимическое разнообразие минералов меди: новые подходы и новые находки

С. В. Кривовичев

СПбГУ, Санкт-Петербург; s.krivovichev@spbu.ru

Благодаря своей относительной дешевизне и уникальным свойствам, медь остается одним из наиболее важных промышленных металлов. Согласно одному сравнению, если электроны являются кровью современной экономики, то медь составляет основной материал ее кровяных сосудов. Физические свойства меди и материалов на ее основе продолжают вызывать повышенный интерес со стороны технологов и материаловедов. Достаточно указать, что именно кислородные соединения меди составляют основу сверхпроводящих материалов. В связи с этим получение новых соединений меди и исследование их структуры и свойств представляет большой интерес с точки зрения создания новых материалов для высокотехнологичных производств. За последние годы интерес к неорганическим соединениям меди весьма возрос и в поисках новых структурных архитектур ученые обратили свое внимание на минералы как соединения природного происхождения. Так, в минералах группы атакамита (паратакамит, гербертсмитит, капелласит) было открыто уникальное с точки зрения магнитных свойств образование «спиновых жидкостей» [1].

В связи с широким использованием меди и медь-содержащих материалов в промышленности и архитектуре (включая бронзовые памятники культурного наследия), образование вторичных минералов меди — весьма распространенный процесс в условиях техногенной и городской среды. Химические реакции медных объектов с атмосферой приводят к появлению разнообразных соединений меди, которые влияют как на физические свойства материалов (например, небольшой автомобиль содержит примерно 20 кг меди в виде отдельных компонент и изделий), так и на их качество (так, светло-зеленый цвет статуи Свободы в Нью-Йорке обусловлен образованием вторичных гидроксохлоридов и гидроксосульфатов меди). Это определяет важность исследования как состава, структуры и свойств минералов меди, так и факторов, влияющих на их устойчивость в природной и технологической среде.

Минералы меди широко распространены в природе. В настоящее время известно около 400 минеральных видов, содержащих медь и кислород в качестве минералообразующих элементов, что составляет примерно 8 % всех известных минералов. Такое разнообразие связано, в первую очередь, со структурно-химическими особенностями катиона Cu²⁺, который обладает способностью к образованию разнообразных координационных геометрий и приспособлению к составу минералообразующей среды, что приводит к широким вариациям состава и свойств медь-содержащих минералов. Большинство минералов меди образуются в приповерхностных условиях — как правило, в связи с процессами окисления первичных сульфидных рудных минералов. Большинство из минералов гидратированы и содержат молекулы воды или гидроксил-ионы, что зачастую затрудняет их исследование. Образование медных минералов в зонах окисления рудных месторождений является важным фактором, влияющим на окислительно-восстановительные условия среды и протекание соответствующих вторичных процессов. Открытие большого количества новых минералов меди за последние годы (см., например, [2, 3]) показывает, что вариабельность кристаллохимических свойств катиона Cu²⁺ является уникальной и еще до конца не понятой. В числе новых подходов к разработке кристаллохимии медных минералов можно указать развиваемые нами расчеты систем водородных связей с использованием теории функционала электронной плотности [4] и анализ процессов образования и преобразования минералов меди с использованием информационных характеристик структурной сложности, напрямую связанных с конфигурационной энтропией кристаллических структур [5].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-17-00071).

Литература

1. Colman R. H., Ritter C., Wills A. S. Towards perfection: Kapellasite, $Cu_3Zn(OH)_6Cl_2$, a new model S = 1/2 kagomй antiferromagnet // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6897—6899.

2. Pekov I.V., Siidra O.I., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. Engelhauptite, KCu₃(V₂O₇)(OH)₂Cl, a new mineral species from Eifel, Germany // Mineral. Petrol. 2015. Vol. 109. P. 705–711.

3. Vergasova L. P., Semenova T. F., Krivovichev S. V., Filatov S.K., Zolotarev A. A., Jr., Ananiev V. V. Nicksobolevite, $Cu_7(SeO_3)_2O_2Cl_6$, a new complex copper oxoselenite chloride from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia // Eur. J. Mineral. 2014. Vol. 26. P. 439–449.

4. Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Pekov I. V. Hydrogen bonding system in euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)(H_2O)_3$: lowtemperature crystal-structure refinement and solid-state density functional theory modeling // Mineral. Petrol. 2015. В печати.

5. Krivovichev S.V. Structural complexity and configurational entropy of crystals // Acta Crystallogr. 2016. Vol. B72. P. 24—276.

Размерность, структурная и химическая сложность кристаллических структур минералов и синтетических соединений тройной системы CaO-B₂O₃-H₂O

Ю. А. Панкова¹, Л. А. Горелова^{1,2}, С. В. Кривовичев¹

¹Кафедра кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург; *у.pankova.spbu@gmail.com* ²Лаборатория структурной химии оксидов ИХС РАН, Санкт-Петербург

Большое разнообразие структурных мотивов боратов обусловлено возможностью бора находиться в них как в тройной (треугольник ВО₃), так и в четверной (тетраэдр ВО₄) координациях [1], что, наряду с их технологической важностью, обуславливает интерес к кристаллохимииэтих соединений. В качестве объекта исследований нами был выбран комплекс соединений тройной системы СаО- B_2O_3 - H_2O : CaO(1), B_2O_3 (2), H_2O (3), CaB₂O₄(4, 5), $Ca_{2}B_{2}O_{5}(6,7), Ca_{3}B_{2}O_{6}(8), CaB_{4}O_{7}(9), CaB_{6}O_{10}(10),$ Ca₂B₆O₁₁(11), HBO₂(12-14), H₃BO₃(15, 16), Ca(OH)₂ (17), CaHBO₃ (18, 19), Ca(B₃O₅)(OH) (20, 21), $Ca(B_2O(OH)_6)(H_2O)_2$ (22), $Ca(B_5O_8(OH))(B(OH)_3)$ $(H_2O)_3$ (23), $Ca(B(OH)_4)_2(H_2O)_2$ (24-26), $Ca(B_3O_3)_2$ $(OH)_{5}(H_{2}O)_{4}(27), Ca_{2}(B_{3}O_{3}(OH)_{6})(OH)(H_{2}O)_{3}(28),$ $Ca_3(B_3O_3(OH)_6)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(OH)_2(H_2O)_2(29), Ca(B_3O_3(OH)_3)(OH)_2(O$







Рис. 2. Распределение структурной сложности на атом (а) и на элементарную ячейку (б) и химической сложности на атом (в) и на элементарную ячейку (г) в пределах тройной диаграммыCaO-B₂O₃-H₂O

(30), Ca2(B₈O₁₃(OH)₂) (31), Ca(B₃O₄(OH)₃) (32), Ca(B₅O₈(OH))(H₂O) (32), Ca(B₂O₂(OH)₄) (33, 35), Ca(B₈O₁₁(OH)₄) (36), Ca(B₃O₄(OH)₃)(H₂O) (37), Ca₄(H₂O)₄(B₄O₄(OH)₆)₄(H₂O)₁₅ (38), Ca₂(B₅O₈(OH))₂ B(OH)₃(H₂O) (39), Ca(B₃O₃(OH)₅)(H₂O) (40), Ca₂(B₅O₇)(OH)₅(H₂O) (41), Ca(B(OH)₄)₂ (42, 43), Ca(B₆O₉(OH)₂)(H₂O)₃ (44), Ca₂B₁₄O₂₀(OH)₆(H₂O)₅ (45).С использованием оригинальных методик [2, 3] рассчитаны информационные параметры структурной и химической сложности и проанализирована размерность боратных комплексов в структурах этих соединений.

Полученные данные нанесены на тройную диаграмму CaO-B₂O₃-H₂O (рис. 1, 2). Данные о кристаллической структуре соединений № 1-44

были взяты из базы данных ICSD, а структура соединения №45 была уточнена нами.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (грант № 3.38.243.2015).

Литература

1. Grice J. D., Burns P. C., Hawthorne F. C. Borate minerals II. A hierarchy of structures based upon the borate fundamental building block // Can Mineral. 1999. Vol. 37. P. 731–762.

2. Krivovichev S. V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Mineral. Mag. 2013. Vol. 77. P. 275–326.

3. Krivovichev S. V. Which inorganic structures are the most complex? // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 654–661.

О находке лансфордита и расшифровке его структуры

С. С. Потапов¹, О. Я. Червяцова², А. В. Касаткин³, Ф. Нестола⁴

¹Институт минералогии УрО РАН, Миасс; s_almazov@74.ru

²ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш», Иргизлы; kittary@yandex.ru

³Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва; anatoly.kasatkin@gmail.com

⁴Департамент наук о Земле, Университет Падуи, Падуя, Италия

Лансфордит $MgCO_3r5H_2O$ — редкий природный кристаллогидрат был диагностирован нами рентгенографически (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_a -излучение, лаборатория Института минералогии УрО РАН, оператор Е. Д. Зенович) (см. таблицу) в ряде минеральных проб, отобранных O. Я. Червяцовой 13 января 2015 г. в бывших штольнях по добыче известняка, заложенных в восточной части массива горы Тип-Тяв на левом берегу реки Волги в 700 м ниже устья реки Сок (Самарская область) [1, 2].

Нативные образцы *лансфордита* из штолен представляют собой сферолитовые почковатые аг-

регаты совместно с кальцитом (рис. 1a); агрегаты скелетных кристаллов (рис. 1б), волокнистые шелковистые агрегаты с длиной волокон до 2—3 см (рис. 1, в) и агрегаты типа антолитов из плотно прилегающих друг к другу субпараллельно изогнутых волокон (рис. 1, г). Цвет *лансфордита* от бесцветного в тонких волокнах, белого в плотных агрегатах до рыжего и бурого, видимо, из-за неустановленных примесей, концентрирующихся на периферических частях агрегатов.

Отобранные образцы лансфордита изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6390LV, JEOL с напыле-

	1		2 (JCPDS*)		1	2 (JCPDS*)				
d, Å	Ι	d, Å	Ι	hkl	d, Å	Ι	d, Å	Ι	hkl		
7.227	21	7.20969	19.70	100	2.836	68	2.84083	79.70	122		
6.136	15	6.11316	26.20	002	2.785	14	2.78553	21.70	023		
5.248	41	5.24096	30.30	110	2.546	18	2.54904	25.20	222		
5.102	51	5.09808	45.10	111	2.163	4	2.16458	13.80	124		
4.784	11	4.77127	13.20	012	2.092	7	2.09599	21.40	302		
4.580	100	4.57789	100.00	111	2.009	7	2.00878	12.50	133		
4.310	23	4.30633	22.00	112	1.909	5	1.90800	11.20	040		
3.236	39	3.23709	50.40	022	1.773	4	1.77362	15.70	135		
3.041	15	3.04584	12.80	104							

Рентгенограммы лансфордита пробы Хол-13.01.15/8 из штолен по добыче известняка (1) и эталонного синтетического ландсфордита MgCO₃·5H₂O (2)

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards — Объединенный комитет по стандартам порошковой дифракции.



Рис. 1. Лансфордит из штолен встречается в виде сферолитовых почковатых агрегатов совместно с кальцитом (Проба Хол 13.01.15/2 (а); агрегатов скелетных кристаллов (проба Хол 13.01.15/4) (б), волокнистых агрегатов (проба Холл 13.01.15/7) (в) и антолитов (проба Хол 13.01.15/8) (г)







Рис. 2. СЭМ фото агрегатов и нитевидных кристаллов лансфордита. Проба Хол 13.01.15/8

нием углеродом и энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) на аппаратуре INCA Energy 450 в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Л. В. Леонова). Видно, что лансфордит образует агрегаты субпараллельних нитевидных нередко изогнутых кристаллов (рис. 2).

Итальянские коллеги из Университета Падуи впервые на природных образцах лансфордита из штолен по добыче известняка расшифровали его структуру [3].

Находка редкого природного кристаллогидрата *лансфордита*, формирующегося в настоящее время в подземных горных выработках в субаэральных условиях при температуре +4.3 °C, приурочены к зоне проявления карста и пространственно тяготеют к эллипсовидным кремневым конкрециям-септариям. Авторы благодарны П. Ю. Якубсону, Н. В. Паршиной, Е. Д. Зенович и Л. В. Леоновой за полевое сопровождение, подготовку проб к анализам и аналитические работы.

Литература

1. Потапов С. С., Паршина Н. В., Червяцова О. Я., Якубсон П. Ю. Лансфордит из штолен по добыче известняка в Самарской области // Уральский геологический журнал. 2015. № 2 (104). С. 3—10.

2. Потапов С. С., Паршина Н. В., Червяцова О. Я., Якубсон П. Ю. Находка лансфордита MgCO₃×5H₂O редкого природного кристаллогидрата // Минералогия. 2015. № 3. С. 23—30.

3. Nestola Fabrizio, Kasatkin Anatoly V., Potapov Sergey S., Chervyatsova Olga Ya. First crystal-structure determination of natural MgCO₃-5H₂O lansfordite // Mineralogical Magazin. 2016. (In the press).

Особенности структуры железодефицитного гидроксилсодержащего представителя группы гадолинита

P. K. Расцветаева¹, E. C. Зарубина¹, A. B. Сапегина², H. B. Чуканов³, C. M. Аксенов^{1,4}, Roy Kristiansen⁵

¹Институт кристаллографии РАН, Москва, *aks.crys@gmail.com* ²Московский государственный университет, Москва ³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка ⁴Институт элементоорганических соединений РАН, Москва ⁵PO Box 32, N-1650 Sellebakk, Norway

Группа гадолинита —датолита объединяет моноклинные минералы с общей формулой $A_2BC_2Si_2O_8X_2$ где A = Y, Yb, Ce, Ca; $B = Fe^{2+}$, Ca, \Box ; C = Be, B; X = O, OH [1]. Члены группы с заселённой *В*-позицией и X = O выделяют в подгруппу гадолинита, а члены с $B = \Box$, X = OH - в подгруппу датолита [2]. Из девяти минеральных видов группы гадолинита шесть являются бериллосиликатами редкоземельных элементов [это гадолинит-(Y), гадолинит-(Се), хинганит-(Ү), хинганит-(Се), хинганит-(Yb) и минасжераисит-(Y)], а три минерала (гомилит, датолит и бакерит) — кальциевыми боросиликатами. Все эти минералы характеризуются топологически сходным структурным типом, который может быть описан как слоистый мотив, представленный чередованием апофиллитоподобных сеток из С-и Si-тетраэдров с гетерополиэдрическими слоями из А- и В-полиэдров.

Между гадолинитом-(Y) $Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$ и хинганитом-(Y) $Y_2Be_2Si_2O_8(OH)_2$ [3] намечается изоморфный ряд, определяемый схемой $Fe^{2+} + 2O^{2-} \leftrightarrow$ ↔ □ + 2(OH)⁻. Замещение части Y на Ca в гадолините также приводит к протонированию кислорода в апикальных вершинах тетраэдров бериллия.

Минералы группы гадолинита встречаются как акцессорные в пегматитах, обогащённых *REE* и Be, а также в некоторых метаморфических породах [4]. Нами изучен необычный образец гадолинита-(Y) из пегматита Heftetjern (Tørdal, Hopвегия), который характеризуется примесью Ca в *A*-позиции и пониженным содержанием железа в *B*-позиции. Его химический состав изучен электронно-зондовым методом и укладывается в эмпирическую формулу (Y_{1.1-1.7}Ca_{0.5-0.6}Ce_{0.05-0.2}Na_{0-0.1}) Fe_{0.4-0.7}Be₂(Si_{1.9-2.0}P_{0-0.1})(O,OH)₁₀.

Кристаллическая структура этого образца изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристального дифрактометра Bruker Apex II (ССD-детектор, Мо K_{α} -излучение). Параметры моноклинной ячейки: a = 9.941(2), b = 7.572(2), c = 4.751(1) Å, $\beta = 90.00(1)^{\circ}$, пр. гр. $P2_1/c, Z=2$. Структура уточнена до итого-

вого R = 1.89 % в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $808 I > 2\sigma(I)$.

Кристаллохимическая формула, полученная на основе монокристальных рентгеноструктурных данных, согласуется с результатами химического анализа и имеет следующий вид: ^{*A*}(Y₁₄Ca_{0.55} Се_{0.05})^{*B*}(Fe²⁺_{0.57}Д_{0.43})[^{*c*}Be₂Si₂O₈^{*X*}(OH_{1.41}O_{0.59})]. Валентность железа из-за ограниченного количества вещества не определялась и принята равной двум по аналогии с литературными данными по гадолинитам. Косвенным подтверждением двухвалентного состояния железа можно считать размеры октаэдра с расстояниями Fe–O от 2.062(2) до 2.293(2) Å и локальный баланс зарядов. Наличие гидроксильных групп в одной из позиций кислорода подтверждается локальным балансом валентностей на атомах кислорода, а также данными ИКспектроскопии [наличие чёткой полосы О-Нвалентных колебаний при 3517 см⁻¹, которая отсутствует в ИК-спектре гадолинитов]. Полосы В-О-валентных колебаний в ИК-спектре изученного нами Fe-дефицитного гадолинита-(Y) отсутствуют.

Таким образом, исследованный образец минерала со структурным типом гадолинита по химическому составу является промежуточным между гадолинитом-(Y) и хинганитом-(Y): по содержанию Fe он ближе к гадолиниту, а по содержанию OH-групп — к хинганиту.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-60101_мол_а_дк и гранта Президента РФ МК-8033.2016.5.

Литература

1. Расцветаева Р. К., Пущаровский Д. Ю., Пеков И. В., Волошин А. В. Кристаллическая структура «калькибеборосилита» и её место в изоморфном ряду датолит-гадолинит // Кристаллография, 1996. Т. 41. № 2. С. 235–239.

2. Back M. E. Fleischer's Glossary of Mineral Species. Tucson: Mineralogical Record Inc., 2014. 420 pp.

3. Demartin F., Minaglia A., Gramaccioli C. M. Characterization of gadolinite-group minerals using crystallographic data only: the case of hingganite-(Y) from Cuasso al Monte, Italy. // Can. Mineral, 2001. V. 39. P. 1105–1114.

4. Baèik P., Fridrichova J., Uher P. et al. The crystal chemistry of gadolinite-datolite group silicates. // Can. Mineral, 2014. V. 52. P. 625–642.

Морфология гигантских фуллеренов

Д. Г. Степенщиков

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

Фуллерены, составленные сотнями, тысячами и даже сотнями тысяч атомов углерода, называются гигантскими (giant fullerenes, GF). Их уже нельзя рассматривать как сфероподобные молекулы: обширные участки их поверхности, составленные из шестиугольных циклов (гексагонов), уплощаются, минимизируя энергию напряжения связей, и образуют, в общем случае, многогранную форму [1—4]. Вершинами таких многогранников являются отдельные или сгруппированные пятиугольные циклы (пентагоны). Так как любой фуллерен содержит ровно 12 пентагонов, то их группировка может снижать число вершин многогранника с 12 до 2. Линейные участки поверхности между некоторыми пентагонами могут быть приняты за ребра многогранника (рис. 1).

Если число пентагонов в группе, задающей вершину гигантского фуллерена, больше 6, то дальнейшее продолжение углеродной сетки вокруг группы ведет к смыканию молекулы. Площадь ее поверхности оказывается сравнимой с площадью участка, соответствующего вершине, и в итоге само понятие вершины теряет смысл. Если число пентагонов в группе равно 6, возможна единственная ситуация, при которой остальные 6 пентагонов образуют вторую вершину на другом конце бесконечно продолжающейся трубки. Получаемые молекулы имеют линейную форму и явля-



Рис. 1. Эволюция гигантских фуллеренов внутри многослойной нанотрубки [2]



Рис. 2. Примеры гигантских фуллеренов (пояснения в тексте)

ются единственно возможными двухвершинниками — замнутыми на обоих концах нанотрубками. Если же число пентагонов в группе не более 5, то гигантский фуллерен будет иметь форму многоугольника или многогранника.

Существует всего 48 возможных наборов пентагонов, определяющих вершины гигантского фуллерена: 111111111111, 1111111112, 111111113, 1111111122, 111111114, 111111123, 111111222, 11111115, 11111124, 11111133, 11111223, 11112222, 1111125, 1111134, 1111224, 1111233, 1112223, 1122222, 111135, 111144, 111225, 111234, 111333, 112224, 112233, 122223, 222222, 11145, 11235, 11244, 11334, 12225, 12234, 12333, 22224, 22233, 1155, 1245, 1335, 1344, 2235, 2244, 2334, 3333, 255, 345, 444, 66. Каждая цифра в наборе указывает число пентагонов в отдельно взятой вершине, а число этих цифр в наборе равно числу вершин гигантского полиэдра. Так, например, набор 222222 означает, что в каждой из шести вершин гигантского фуллерена располагается по два пентагона.

На рис. 2 изображены кубический (*a*), пирамидальный (*b*), икосаэдрический (*c*), уплощенный гексагональный гигантский фуллерен (*d*) и замкнутая нанотрубка (*e*) с наборами пентагонов 11112222, 11111111111, 111111111111, 222222 и 66, соответственно.

Для одного набора существует множество структурно различных фуллеренов (например, рис. 2, *b* и *c*), в том числе и изомеров. Для каждого набора также можно определить максимальную симметрию, реализующуюся на соответствующих фуллеренах. Возможно существование нескольких структурно различных фуллеренов-изомеров с заданным набором и симметрией. Исключение икосаэдрические фуллерены.

Литература

1. Iijima S. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy// J. Cryst. Growth. 1980. 50. P. 675–683.

2. Huang J. Y. Real time microscopy, kinetics and mechanism of giant fullerene evaporation // Phys. Review Letters 2007, 99, 175503 P. 1-4.

3. Šiber A. Shapes and energies of giant icosahedral fullerenes. Onset of ridge sharpening transition // The European Physical Journal B, Volume 53. Issue 3. 2006. P. 395–400.

4. Witten T. A. et al Asymptotic Shape of a Fullerene Ball // Europhys. Lett. 1993. 23. P. 51–55. 4. Конституция и свойства минералов Физика минералов

Первичные включения обогащенного *REE* силикатного расплава в цирконе Азовского *Zr-REE*-месторождения (Украинский щит)

Д. К. Возняк¹, С. Г. Скублов^{2,3}, Е. В. Левашова², А. А. Кульчицкая¹

¹ИГМР НАН Украины, Киев; *dkvoznyak@ukr.net* ²ИГГД РАН, Санкт-Петербург; *skublov@yandex.ru* ³НМСУ «Горный», Санкт-Петербург

Азовское месторождение, приуроченное к безнефелиновым щелочным сиенитам, является уникальным объектом по запасам и концентрации лантаноидов и иттрия [2]. Главный концентратор *REE* в месторождении — магматогенный бритолит. Он встречается также в виде сингенетических включений в кристаллах циркона и как сопутствующая фаза в первичных расплавных включениях в этом минерале. Если нагреть расплавные включения с фазой бритолита до температуры их консервации и определить концентрацию *REE* в закаленном стекле, то можно оценить содержание рудных компонентов в магматическом расплаве и их массу. Концентрация La₂O₃ и Ce₂O₃ в стекле таких включений составляет не менее 0,3—0,4 мас. %.

В периферийной зоне кристалла циркона $(0,45\times0,16 \text{ мм})$ также обнаружены первичные расплавные включения (см. рисунок), закалочные стекла которых (1020 °С, 12 часов нагрева) содержат необычно высокое содержание *REE*₂O₃ (18—22 мас. %) (см. таблицу). Бритолит из включений



Первичное расплавное включение гетерогенного захвата в цирконе после экспериментальной закалки. 1– стекло, 3 — бритолит, 7 — циркон, 8, 9 — недиагностированные фазы. Цифры на рисунке соответствуют номерам анализов в таблице. Стрелкой обозначена выемка от газового пузырька. Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LA, режим BSE

Kontonantu	1	2	3	4	5	6	7
КОМПОНСНТЫ	Стекло вн	ключений		Циркон			
SiO ₂	41.76	41.24	17.04	16.84	17.28	18.78	32.38
Al ₂ O ₃	6.58	6.97	0.09	—	—	—	—
FeO	9.62	10.16	—	—	—	—	—
MgO	0.85	0.86	_	_	_	_	_
CaO	4.95	9.44	11.94	13.07	12.74	12.68	—
Na ₂ O	2.22	1.42	—	—	—	—	—
K ₂ O	3.35	1.16	—	—	—	—	—
P_2O_5	0.00	2.58	4.08	4.33	3.71	4.23	—
Cl	0.34	_	_	_	_	—	_
Y ₂ O ₃	_	_	4.23	3.46	3.32	3.10	_
ZrO ₂	11.86	3.66	1.21	—	—	—	66.63
HfO ₂	—	—	—	—	—	—	0.99
La ₂ O ₃	3.70	5.22	11.42	11.64	11.97	11.29	—
Ce ₂ O ₃	7.38	9.22	24.68	25.51	26.02	24.82	—
Pr_2O_3	1.26	1.30	3.75	4.04	4.14	4.02	_
Nd ₂ O ₃	5.56	6.17	19.52	18.86	18.58	18.41	_
Sm ₂ O ₃	0.57	0.50	2.04	2.22	2.26	2.68	_
$\Sigma REE_2O_3 + Y_2O_3$	18.47	22.47	65.64	65.73	66.29	64.32	_

Состав стекла расплавных включений (1, 2), бритолита в стекле включений (3, 4) и включений бритолита (5, 6) в кристалле циркона (7), мас. %

Примечание. Средние значения 2-х (1-5) и 4-х (7) анализов. ЭД-спектрометр JED-2200 электронного микроскопа JEOL JSM-6510LA (ИГГД РАН). содержит больше $\Sigma REE_2O_3 + Y_2O_3$, чем этот минерал из руды Азовского месторождения (29,00— 54,40 %) [2]. В стекле и бритолите включений — Ce > Nd > La.

Образование обогащенного *REE* расплава включений представляется следующим образом. Вначале магма ликвировала на высококремнистый и обогащенный железом низкокремнистый расплавы [2]. В последнем, вероятно путем ликвации, образовался обогащенный *REE* расплав — среда кристаллизации бритолита без Ү. Возможность ликвационного образования лопарита-(Ce) подтверждена экспериментально [1].

Вывод. Получены данные, что в магматической системе Азовского месторождения на конечном этапе кристаллизации циркона существовал расплав с высоким содержанием *REE*, но без Y, из которого кристаллизовалась следующая генерация бритолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-05-00125).

Литература

1. Сук Н. И., Котельников А. Р. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах в связи с проблемой генезиса лопарита // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. Материалы конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика Д. С. Коржинского. ИГЕМ РАН, Москва, 7— 9 октября 2009 г. Москва, 2009. С. 387—390.

2. Шеремет Е. М., Мельников В. С., Стрекозов С. Н. и др. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплуатации). Донецк: «Ноулидж», 2012. 374 с.

Определение глинистых минералов в составе пород-коллекторов методом инфракрасной спектроскопии

Ву Конг Ханг, М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева

Томский политехнический университет, Томск, Россия; mvk@tpu.ru

Проблема изучения глинистых пород и составляющих их глинистых минералов в настоящее время становится актуальной в различных направлениях геологических изысканий, особенно при разработкенефтяных и газовых месторождений, поскольку велико их влияние на фильтрационноемкостные свойства пород-коллекторов нефти и газа.

Глинистые минералы образуются в результате изменения первичных минералов (полевых шпатов, слюд, хлоритов и т. п.), а также в результате выпадения в виде гелей из коллоидных и истинных растворов. Глинистые минералы группмонтмориллонита, гидрослюд, каолинитаи смешанно-слойные образования являются главными во многих глинистых породах [1]. С учетом преобладающего содержания того или иного глинистого минерала выделяют следующие основные типы глин: каолинитовые, гидрослюдистые и монтмориллонитовые.

В данной работе для определения глинистых минералов пород-коллекторов использовалсяметод инфракрасной спектроскопии (ИКС) [2— 5].Основой качественного и количественного спектрального анализа является аддитивностьИКспектров: инфракрасный спектр минеральной смеси является суммой характеристических спектров компонентов смеси, а интенсивность полос поглощения в спектре каждого компонента пропорциональна его содержанию в смеси.

Целью данной работы является определение глинистых минералов, в том числе и в сложной смеси породы (качественный анализ) методом ИКС.

Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR-8400S) в интервале 300...4000 см⁻¹ с разрешением 0,001 см⁻¹ (FT-IR), с помощью программного обеспечения IRsolution (кафедра геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ)[2]. В качестве эталонных образцов монтмориллонита и каолинита были отобраны минералы из учебных коллекций минералогического музея Томского политехнического университета, а также болюс (Германия) — тонкоземлистый агрегат глинистых минералов с преобладанием монтмориллонита.

Спектры инфракрасного поглощения минералов группы монтмориллонита характеризуются двойным пиком поглощения при 3734...3600 см⁻¹, расщеплением пика приблизительно 1032 см⁻¹ и тремя слабыми пиками при 920...900 см⁻¹, 553...505 см⁻¹ и 505...458 см⁻¹[3, 4], которые можно наблюдать на рис. 1.

В данной работе при интерпретации спектров получили следующие признаки о диагности-



Обзорные спектры минералов в области 4000...400 см⁻¹: 1 — монтмориллонит (учебная коллекция ТПУ), 2 — болюс (Германия), 3 — каолинит (учебная коллекция ТПУ)

ке глинистых минералов: полосы для монтмориллонита 3705...3606 см⁻¹, для каолинита — 1120...980 см⁻¹. Таким образом, с помощью метода ИК-спектроскопии можно качественно определить неизвестные глинистые минералы. В настоящее время с помощью атласов и автоматизированных картотек спектров можно отождествить любые соединения, минерал и вещество, если они раньше были известны и для них получен колебательный спектр.

Литература

1. Бурлин Ю. К., Иванов М. К., Калмыков Г. А., Карнюшина Е. Е., Коробова Н. И. Петрофизические методы исследования кернового материала. Учебное пособие в 2-х книгах. Кн. 1. М.: МГУ, 2008. 112 с.

2. Коровкин М. В.. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: Учебное пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2012. 80 с.

3. Скочилов Р. А., Фишман А. И., Иванов А. А., Носков А. И. Определение минерального состава пород методом ИК-спектроскопии / Вестник Казанского технологического университета, 2011. № 10. С. 135—142.

4. Madejova J., Romadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods // Clays and clay minerals. 2001, 49, Pp. 410–432.

5. Лютоев В. П., Глухов Ю. В., Лысюк А. Ю. Спектроскопия примесных дефектов в минералах из эндогенных и экзогенных объектов: композиция примесных центров, мониторинг посткристаллических преобразований. Сыктывкар, Геопринт, 2006, 58 с. (отчетная серия № 6 (46).

Влияние облучения на сорбцию азота турмалином

А. А. Кульчицкая, В. П. Иваницкий

ИГМР НАНУ, Киев; kulchec@igmof.gov.ua

Азот — сравнительно редкий элемент горных пород. На сегодняшний день не существует единого мнения относительно его источника: это эманации из глубин Земли или сорбция из атмосферы при благоприятных обстоятельствах.

Как показали опыты, азот хорошо сорбируется поверхностью дисперсных частиц кварца [2] и других силикатов, особенно железосодержащих [3]. Сорбции азота способствует также радиационное облучение последних [4, 5]. У нас появилась возможность проверить влияние г-излучения на сорбцию азота боросиликатом железа из группы турмалина, химический состав которого [1] позволяет отнести его к окси-шерлу. Фиксированные дозы облучения, воздействующие на измельченный минерал в атмосферных условиях, Гр·10⁸: 2.13; 9.08; 11.34, сопоставимы с таковыми в рудопроявлениях в геологических масштабах времени. Сорбированные соединения азота определяли хроматографическим анализом (ЛХМ-8Мд, полисорб-1) в процессе ступенчатого нагрева облученных образцов в инертной атмосфере. Фоновое содержание N₂ перед пиролизом не превышало 0.25 мкл.

Пиролиз исходной, необлученной, пробы показал прямую зависимость количества молекулярного азота в продуктах пиролиза от размера поверхности частиц окси-шерла (см. рисунок, а). Максимум газовыделения N_2 смещен в область высокой температуры и аналогичен таковому для H_2 и СО, из чего можно заключить, что сорбция атомов азота происходит на разорванных связях поверхностных атомов Fe. После 850 °C газообразование снижается, минерал спекается. Других соединений азота не зафиксировано.

Те же самые фракции облученной пробы $(D = 11.336 \cdot 10^8 \, \Gamma p)$ выделяют больше N₂ (см. рисунок, б). Интенсивность десорбции прямо зависит от дозы облучения (см. рисунок, в). Если влияние минимальной дозы не приводит к ощутимой сорбции, то при максимальной дозе содержание N₂ в продуктах пиролиза увеличивается в 10 раз, причем максимум газовыделения смещен в низкотемпературную область. Для Н₂ и СО такой зависимости не наблюдается, их содержание в облученных образцах даже уменьшается. Следовательно, сорбция азота при облучении происходит на других центрах в минерале, чем при измельчении, хотя первые тоже частично задействованы. В той же низкотемпературной области наблюдается выделение оксидов азота — NO и N₂O, с отношением 10:1. Количество оксидов также возрастает с уменьшением размера частиц и увеличением дозы облучения. В пересчете



Зависимость десорбции молекулярного азота от размера фракции для исходного (*a*) и облученного (*б*) образцов, а также зависимость десорбции от дозы облучения при одинаковом размере фракции (*в*)

на атомы с оксидами выделяется в 1.5—2.0 раза больше азота, чем с N_2 , из чего следует, что главными центрами сорбции при облучении должны были быть атомы кислорода. Доказано [1], что облучение турмалина приводит к радиационному окислению Fe²⁺ в октаэдрических позициях. Из полученных нами результатов можно сделать вывод, что если атомы железа участвовали в сорбции азота, то не прямо, а посредством кислорода, с образованием нитритных и, как допускалось [5], нитратных групп. Сравнительно низкая температура десорбции соединений азота свидетельствует, что радиационному окислению подвергались преимущественно катионы железа, находящиеся в группировках друг с другом, а корреляция объема продуктов десорбции с размером частиц окси-шерла указывает на поверхностное размещение сорбирующих атомов.

Литература

1. Іваницький В., Гречановська О., Брик О. та ін. Радіаційно окиснене залізо в структурі турмаліну та його термічна стійкість // Мінералогічний збірник, 2014. № 64, вип. 1. С. 90—102.

2. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Павлишин В. І.,

Галабурда Ю. А. Леткі елементи у жильному кварці України // Минерал. журн., 2000. Т. 22. № 4. С. 19—30.

3. Кульчицька Г. О., Цьонь О. В., Феношин У. I. Про природу сполук вуглецю у глауконіті // Минерал. журн., 1998. Т. 20, № 5. С. 34—46.

4. Пластинина М. А., Иваницкий В. П., Матяш И. В. ИК-спектроскопическое исследование радиационных изменений в слюдах // Минерал. журн., 1991. Т. 13. № 3. С. 35—46.

5. Пластинина М. А., Иваницкий В. П., Матяш И. В., Кадошников В. М. Радиационно-химическое образование нитратов на поверхности облученных минералов // Докл. АН УССР. Сер. Б, 1990. № 2. С. 23—25.

Минеральные формы железа в титановых рудах Пижемского месторождения (Средний Тиман) по данным мессбауэровской спектроскопии и ЭПР

В. П. Лютоев¹, А. Б. Макеев², А. Ю. Лысюк¹ ¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *vlutoev@geo.komisc.ru*

²ИГЕМ РАН, Москва; *abmakeev@igem.ru*

Титаноносные песчаники Пижемского месторождения на севере Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман) слагают малоручейскую свиту на площади примерно 90 км², образуя Пижемскую депрессию. Геологическое строение толщи и минералогические особенности титановых руд Пижемского месторождения в отличие от аналогичных руд Ярегского месторождения на Южном Тимане, не содержат нефти, отличаются благоприятной гидрогеологией, а приповерхностное залегание позволит отрабатывать месторождение карьерным способом [1]. В минеральном составе тяжелой фракции преобладает лейкоксен, присутствуют реликтовый и лейкоксенизированный ильменит, рутил, циркон, монацит. Для руд характерна наложенная сидеритизация, каолинизация и оксидное ожелезнение. Отработана технологическая схема получения концентратов титановых минералов из пижемских руд, включающая: дробление, оттирку, обесшламливание, гравитационное обогащение, классификацию и магнитную сепарацию. В немагнитную фракцию концентрируется почти весь лейкоксен, рутил и циркон. В магнитную фракцию попадают ильменит и продукты его преобразования [2].

Количественное определение соотношения в концентратах черных титановых минералов обычным минералогическим анализом практически невозможно. Зато все они в той или иной степени содержат железо, что позволяет провести их диагностику и фазовый анализ методами мессбауэровкой спектроскопии и ЭПР. Объектом исследования стали шесть проб (2) коллективного концентрата и (4) магнитных фракций (выделенных из технологической пробы, составленной из 170 рядовых керновых проб 21 разведочной скважины). Содержание железа в расчете на Fe_2O_3 по данным ИГЕМ РАН [2] в концентрате (0.5—0.04 мм) составило 11—14 вес. % (обр. ПЖ-40, 41), а в магнитных фракция классов крупности 0.5—0.125 и 0.125—0.04 мм соответственно 23—25 вес. % (обр. ПЖ-44, 46) и 26—28 вес. % (обр. ПЖ-52, 54). Для их изучения была использована приборная база ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН: мессбауэровкий спектрометр MS-1104Em, радиоспектрометр SE/X-2547 (RadioPAN), рентгеновский дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu) и ИК Фурье-спектрометр ФТ-02 (Люмекс).

Мессбауэровские и ЭПР спектры трех проб из концентратов руды приведены на рисунке. Магнитно упорядоченных фаз оксидов железа мессбауэровская спектроскопия в концентратах руд не выявила. В них выделяется дублет с большим квадрупольным расщеплением (QS = 1.80 мм/c) и изомерным сдвигом (IS = 1.22 мм/c), относящийся к двухвалентному железу в сидерите. Абсолютная интегральная интенсивность данного дублета, положительно коррелируется с интенсивностью ИКпоглощения и рентгеновских рефлексов этой минеральной фазы в составе проб. От 30 до 50 % железа в пробах приходится на сидерит, в образцах мелкой магнитной фракции это значение минимально, а в крупной магнитной фракции — максимально. Уширенный дублет с IS = 1.0 - 1.1, QS = 0.7 - 0.9 мм/с происходит от двухвалентного железа решетки реликтового ильменита. Три дуб-



Мессбауэровкие (а) и ЭПР (б) спектры образцов коллективного концентрата (ПЖ-41) и магнитных фракций классов 0.50—0.125 (ПЖ-46) и 0.125—0.040 мм (ПЖ-54). Sdr — сидерит, Ilm — ильменит, Rtl — Fe-рутил, P-Rtl — псевдорутил

лета с меньшими значениями IS и QS относятся к Fe³⁺ в продуктах окисления ильменита. Два дублета с примерно равными изомерными сдвигами (0.33-0.37 мм/с), но разными квадрупольного расщепления (0.84 и 0.54 мм/с) отнесены к псевдорутилу. Этой минеральной фазе обязана широкая линия (g =2.0, $\Delta B_{pp} = 110 \text{ MT}$) магнитного резонанса в спектрах ЭПР. Третий дублет с малыми величинами IS = 0.29 и QS = 0.23-0.29 мм/с отнесен к Fe-рутилу. Абсолютное значение площади, приходящейся на данный дублет в мессбауэровских спектрах, положительно коррелируется с интенсивностью рентгеновских рефлексов рутила в пробах и интенсивностью серии линий с g = 8.15, 5.6,3.3 в спектрах ЭПР, относящихся к изоморфным ионам Fe³⁺ в решетке рутила.

Таким образом, данные мессбауэровской спектроскопии и ЭПР позволяют провести количественную оценку пропорций Fe-Ti минеральных фаз в лейкоксеновой руде [2]. Распределение железа по титановым минералам и, следовательно, пропорции ильменита и продуктов его преобразования в изученной серии обогащения руд почти постоянны. Магнитная сепарация приводит лишь к небольшому концентрированию слабомагнитного ильменита, а также к нежелательному обогащению фракций сидеритом.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектом УрО РАН № 15-11-5-33 «Развитие инновационных технологий эффективного и комплексного использования минерального сырья и получение новых материалов на минеральной основе».

Литература

1. Макеев А. Б. Дудар В. А., Самарова Г. С., Быховский Л. З., Тигунов Л. П. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман) аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего, 2012. № 6. С. 16—24.

2. Макеев А. Б., Лютоев В. П. Спектроскопия в технологической минералогии, минеральный состав концентратов титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман) // Обогащение руд, 2015, № 5(359). С. 33—41.

Рамановская спектроскопия как метод оценки степени кристалличности циркона

М. М. Мачевариани¹, В. И. Алексеев² ¹Горный университет, Санкт-Петербург; *wmdmaria@gmail.com* ²Горный университет, Санкт-Петербург; *wia59@mail.ru*

Одним из вопросов, которые ставит перед минералогией отечественная геология — возможности и граничные условия использования минералов для геохронологических целей. Особенно актуальны проблемы U-Pb цирконометрии, с которой связано множество неувязок в датировании и корреляции магматических образований при подготовке листов Госгеолкарты-1000/3 [2]. Помимо обоснования сингенетичности, гомогенности и однородности циркона, важнейшим вопросом оказывается сохранность U-Pb системы, контролируемой степенью кристалличности циркона и его постмагматической историей [3]. Для экспрессной оценки степени кристалличности циркона предложено использовать рамановскую спектроскопию [4, 5].

Нами на примере биотитовых гранитов баджальского комплекса и редкометалльных циннвальдитовых гранитов правоурмийского комплекса Среднего Приамурья (Верхнеурмийская гранитоидная серия) [1] выполнена рамановская спектрометрия циркона (54 спектра), дополненная катодолюминесцентной и вторично-ионной массспектрометрией. В качестве информативной области спектра выделен узкий диапазон от 950 до 1050 см⁻¹, в котором проявлены пики v₁ (975 см⁻¹) и v₃ (1008 см⁻¹) [4], соответствующие модам симметричных и антисимметричных валентных колебаний SiO₄ тетраэдра (см. рисунок).

В цирконе Zrn-Bt переход от центральных к краевым частям кристаллов сопровождается смещением пиков $v_1(SiO_4)$ и $v_3(SiO_4)$ в низкочастотную область, а также их уширением вплоть до полного редуцирования и образования широких поднятий кривой (полуширина изменяется от 8.7- $18.4 \text{ до } 29.1 \text{ см}^{-1}$), что указывает на резкое усиление аморфизации кристаллической структуры в каймах циркона биотитовых гранитов. Спектры кристаллов Zrn-Znw представляют собой гладкие волнообразные кривые с полностью редуцированными пиками и фиксируют значительные радиационные повреждения структуры циркона редкометалльных гранитов. Снижение кристалличности циркона ведет к повышению его реакционной способности и накоплению элементов-примесей [5]: закономерно возрастает уровень содержания LREE, Li, F и значение Th/U отношения, снижается степень фракционирования REE (Lu_N/La_N).

Полученные данные показывают возможность использования рамановской спектроскопии для экспрессной оценки степени кристалличности циркона. Установлено нарастание аморфизации циркона в последовательно образующихся комплексах Верхнеурмийской гранитоидной серии, сопровождающееся увеличением накопления урана, F, Li и редкоземельных элементов. Сделан вывод, что U-Pb датирование рудоносных циннвальдитовых гранитов, завершающих серию, требует проверки независимыми геохронологическими методами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-05-00364) и Минобрнауки России в рамках базовой и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.2115.2014/К на 2014—2016 гг.



Характерные рамановские спектры циркона из биотитовых (Zrn-Bt) и циннвальдитовых (Zrn-Znw) гранитов; вертикальный штрих-пунктир соответствует позициям характеристических пиков в кристалличном цирконе: v₁(SiO)₄ – 975 cm⁻¹, v₁(SiO)₄ – 1008 cm⁻¹ (Renishaw InVia, лазер 785 нм, линия кремния 520.5 см⁻¹)
Литература

1. Алексеев В. И., Полякова Е. В., Мачевариани М. Н., Марин Ю. Б. Эволюция циркона в посторогенных интрузивных сериях с литий-фтористыми гранитами Дальнего Востока // Записки РМО. 2013. № 3. С. 1–27.

2. Котляр И. Н., Русакова Т. Б., Жуланова И. Л. Актуальные вопросы геохронометрии и петрологии Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // Уральский геологический журнал. 2013. № 4. С. 7—35. 3. Ризванова Н. Г. и др. Взаимодействие метамиктного циркона с флюидами разного состава // Геохимия. 2007. № 5. С. 522—534.

4. Gusik A., Zhang M., Koeberl C. et al. Infrared and Raman spectra of ZrSiO₄ experimentally shocked at high pressures // Miner. Mag. 2004. V. 65. № 5. P. 801–811.

5. Nasdala L., Irmer G., Wolf D. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // Eur. J. Mineral. 1995. V.7. P. 471–487.

Микроспектроскопия комбинационного рассеяния света куперита

В. И. Рождествина, Н. В. Мудровская

ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; veronika@ascnet.ru

Исследования природных монокристаллов куперита (PtS) [1, 2] показали, что их кристаллическое строение имеет целый ряд особенностей, которые не получили однозначной интерпретации, несмотря на использование прецизионных методов (монокристальной дифрактометрии, высокоразрешающей электронной просвечивающей микроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹⁹⁵Pt). Использование этих методов лишь позволило выявить эти особенности и актуализировало необходимость проведения исследований с привлечением большого количества образцов для решения вопросов статистического анализа и интерпретации данных.

Методами рентгеноспектрального микроанализа установлено, что химический состав монокристаллов куперита черного цвета, отобранных из шлихов из шлихов Юнско-Даньского золотоносного узла Приохотской платиноносной провинции Маймаканской зоны Дальнего Востока, отличается от стехиометрического состава дефицитом платины в одних образцах и избытком в других. В группе образцов с дефицитом платины нередки образцы с примесями Fe. Образцов с дефицитом серы существенно больше. Отношение содержания Pt/S колеблется в пределах 5.54-7.54 по сравнению с 6.08, характерным для стехиометрического состава. Обобщенная кристаллохимическая формула для исследованных образцов куперита может быть представлена в следующем виде — Pt_{1-x}S_{1+x} (x = -0.05 + 0.1). Отдельные кристаллы содержат примеси палладия до 3.5 мас. %, спорадически отмечаются микропримеси Си и Ni.

В качестве экспресс метода определения фазовой идентичности большого количества образцов выбран метод микро-спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах. В результате развития различных теоретических и экспериментальных подходов в сочетании с современными вычислительными методиками на сегодняшний день метод КРС является одним из ведущих методов исследования динамики кристаллической решетки, позволяющий установить достоверную связь между спектральными параметрами и характеристиками кристаллической структуры и являющийся более чувствительным к ближнему порядку распределения атомов.

Куперит, согласно исследованиям [3], кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки a = 3.47, c = 6.10 Å, пр. гр. $P4_2/mmc$ (\mathbb{N} 131) и Z=2, в которой каждый атом Pt образует четыре компланарные связи, а каждый атом серы — четыре тетраэдрические связи. Сера занимает одну частную позицию. Исследованиями с применением методов рентегнографии монокристаллов, установлено, что на рентгенограммах куперита, кроме основных рефлексов, которые соответствуют известной тетрагональной ячейке, отчетливо проявляется много слабых рефлексов с



Экспериментальные спектры КРС куперита PtS

интенсивностями $I \le 60 \sigma(I)$, учет которых отвечает тетрагональной ячейке (пр. гр. I4/mmm) с удвоенными параметрами. Атомы S в структуре малой ($P4_2/mmc$) и большой ячеек (I4/mmm) статистически занимают две частные позиции.

Исследования монокристаллических образцов куперита методом КРС проведены на спектрометре DXR Raman Microscope. В исследуемой коллекции минералов установлены группы кристаллов с различными спектрами КРС (см. рисунок). В спектрах, полученных от различных граней одного кристалла, существенных различий не выявлено. Ионы металла в куперите занимают 2с позиции, поэтому основными активными модами при комбинационном рассеянии являются $B_{1g} + E_g$ и при инфракрасном $2A_{2u} + 3E_u$. Основное колебание экспериментального спектра (см. рисунок) в области 350 см⁻¹ соответствуют модельным построениям [4] для структуры, в которой сера занимает две частные позиции. Присутствует серия кристаллов, в которых сильная полоса в области 350 см⁻¹ не проявлена, а в области решетчатых колебаний (менее 200 см⁻¹) наблюдается серия сильных полос.

Литература

1. Рождествина В. И., Иванов А. В., Заремба М. А., Анцуткин О. Н, Форшлинг В. // Кристаллография, 2008. Т. 53. № 3. С. 423—430.

2. Рождествина В. И., Удовенко А. А., Рубанов С. В., Мудровская Н. В. // Кристаллография, 2016. Т. 61. № 2. С. 215—224.

3. Bannister F. A., Hey M. H. // Mineral. Mag., 1932. V. 28. P. 188.

4. Smirnov M. B. Kazimirov V. Yu. Lady. Software for lattice dynamics simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001. P. 54.

Примесно-дефектные центры и включения в алмазах как свидетельства космогенно-импактнометаморфогенно-метасоматической истории их генезиса

Л. И. Третьякова

Д. Чл. РМО, СПб; Ltretia@gmail.com

Не разрушающими методами оптической микроскопии, ИКС, Раман спектроскопии, фото-(ФЛ) и катодо-люминесценции (КЛ) исследовано несколько тысяч ювелирных природных алмазов (ПА) разной окраски, зональных, имеющих «центральные» нано-включения, сингенетические минеральные включения, дискоидные трещины, дислокации, следы пластической деформации, аномальное двупреломление. Всесторонний, тщательный анализ полученных данных позволил сформировать новое представление о генезисе ПА.

Раман пик (РП) изученных ПА — интенсивная, асимметричная линия с максимумом 1332.5 см⁻¹ (552.4±0.1 нм), уширенная — 3.2—9 см⁻¹ и от 4.5 см⁻¹ до ее исчезновения в спектрах ПА, подвергшихся радиационному облучению. Полуширина пика отражает наследование посторонних примесей от исходного, преобразуемого ударной волной углеродного (С) вещества, [1] и разупорядочение кристаллической решетки алмаза за счет высокого давления (НР), в результате которого происходит преобразование С-фаз. РП сопровождают полосы: графита — 549.2 нм; переходных $sp^3 \rightarrow sp^2$ С-фаз — 550.3 — 550.7 — 551 нм; гексагональной *sp*³фазы лонсдейлита — 552.2 нм, формирующегося при прямом твердофазном преобразовании кубического алмаза, происходящего по механизму кинетики, обусловленному вертикальным стрессом и возрастающей температурой (Т), индуцированной быстрым сжатием ударной волной [2]; не алмазными С-фазами или фазами предшественниками алмаза — 554.2-554.7 нм; а также полосой 557.8 нм, приписанной sp^2-sp^3 аморфному переплетению связанных атомов С во время CVD роста алмаза из паровой фазы или доминирующая характеристика обогащенной С примеси SiC [3]. SiC — presolar зерна — составляющие космической пыли, метеоритного и кометного (досолнечного) вещества, которые могли сохраниться в углероде ПА.

Кобальт. ФЛС Со представлен (Co-N) системами с полосами 519.7—521.1—523.4, 542.5, 544.1, 623.5 нм и Co-C дефектом 669.4 нм, в Ib+1aAB ПА с разным содержанием агрегированного N и H [3]. Т формирования (Co-N) систем ~1850—1750 К, 669.4 нм дефекта ~ 2500—2100 К [4].

Никель. Многочисленные Ni-N дефекты, обнаруживаемые в ФЛС и КЛС, чаще всего формируются в Ib+IaAB ПА, являясь сложными дефектами интерстициального типа (Ni-N) с разным количеством атомов N [5, 4]. Т диапазон их формирования ~2500К — 1600К [3]. Дефект с ЗФЛ 694.3 нм (дублет 694.3—692.2 нм) во всех изученных ПА был идентифицирован как (Ni-N-H) центр, кроме одного не ограненного алмаза с включением граната (Sps-Alm-Pyr), положение полос в ФЛС ПА — 693.7—692.3 нм отвечало R линиям Cr³⁺ корунда (ФЛС для всех ПА были получены при T = (—273 °C). При съемке спектра при этой T положение линий R_{1,2} Cr³⁺ в корунде равно значениям 693.7—692.3 нм, а при T= + 20 °C линии R_{1,2} Cr³⁺ в корунде смещаются до 694.3—692.2 нм. Ранее 694.3 нм дефект был идентифицирован как Ni-N [5], возможно Fe-N [6], Cr³⁺ [7], Ni-H [8] центр. Yelisseyev et al. [9] сообщали, что дублет с компонентами 694.4 нм и 692.7 нм связан с R_{1,2} линиями Cr³⁺ иона включений корунда в некоторых импактных алмазах кратера Попигай. Точная идентификация центра требует тщательных исследований.

Титан-содержащие дефекты 973.2 нм и 991.8 (реплика —1014) нм, впервые обнаружены в ФЛС ІаАВ (регулярных) ПА. Т диапазон формирования Ті–центров ~ 1900—1800 К и ~1600 К, соответственно, и вероятно, Ті–дефект можно интерпретировать как Ті-Ті связь [10, 11].

Кремний. Интерстициальные Si атомы образуют Si-V центры в ПА при облучении [12]. Отрицательно заряженный центр [Si-V]- представлен дублетом 736.7-737.1 нм (реплики 766, 795.6, 811.7 нм), точное положение полос которого зависит от изотопного состава Si [12], в нашем случае это изотопы²⁹Si и ³⁰Si. Интенсивность [Si-V]- центра возрастает при увеличении дозы облучения и коррелирует с Раман полосой 552.4 нм, полосами не алмазного углерода 550.3, 554.2 нм, интенсивными радиационными полосами 524.1, 664,4, 714.8 нм и 588.8—590—593.2 нм. Нейтральному [Si- $V]^0$ дефекту соответствует полоса ~ 946—948 нм, указывающая на присутствие изотопа ³⁰Si [13]. В нашем случае изотопы Si, имеют как земное, так и космическое происхождение. К Si-содержащим дефектам также относятся полоса 528.8 нм [11] и слабые полосы 737.9 нм и 739.3 нм [14] в ФЛС. Т формирования Si-дефектов ~1400—1000 К.

Вескими доказательствами участия космогенно-импактных процессов в генезисе ПА являются: характер РП, НРНТ преобразование $sp^1 \leftrightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ С-фаз, наследование посторонних примесей исходного углеродного вещества [1, 2, 15, 16], одновременное присутствие в спектрах единичных ПА дефектов, резко отличающихся по РТ условиям их формирования (Ni \rightarrow Cr \rightarrow Co \rightarrow Ti \rightarrow Si при постепенно понижающейся T от ~2500 K до ~1000 K).

Инертные газы. Алмазы сохранили автографы инертных газов, захваченных во время роста, и обогащены благородными газами He, Ne, Ar, Xe. Экстремально высокое содержание ³He содержатся в матрице и нано-включениях в ПА и во вмещающих их породах и минералах. ³He имеет космогенную природу, ⁴He, Ne, Ar, Xe — радиогенное происхождение. Значения отношений ³He/⁴He в ПА из кимберлитовых трубок варьируют в диапазоне 6.3×10⁻⁶— 160×10^{-6} %, и сильно возрастают в аллювиальных (до 1510×10^{-6} %) и в уральских алмазах [17], превышая значения ³He/⁴He даже для внеземных источников [18, 19]. Гелий образует примесно-дефектные центры в ПА, которые здесь впервые прослежены по полосами ~523, 536.6, ~562 нм в ФЛС ПА.

¹³С и ¹⁵N. Многие исследователи связывают состав изотопов ¹³С и ¹⁵N в ПА с мантией, но пока выяснилось только то, что значения этих изотопов очень изменчивы и не коррелируют друг с другом ни в пределах одного зонального алмаза [19,20], ни в алмазах из разных месторождений. Это объясняется тем, что содержание этих изотопов в ПА очень сильно зависит от химических составов вмещающих пород кимберлита и метеороида, столкнувшегося с Землей и ставшего основным источником С и N. Dawson J. B. [21] еще в 1980 году писал «Азот концентрируется в форме тонких пластинок и единичных центров внутри алмаза и случилось так, что единственным местом обнаружения алмаза сегодня стала верхняя мантия. Если существует недостаточно данных по отношению к источникам углерода и фосфора, то первичные источники N и других редких газов (этилен, бутан) в алмазе остаются загадкой». Распределение изотопов N в Солнечной Системе имеет огромный диапазон значений от (-400 %₀), в солнечном ветре до ~ (+5,000 %₀) в безводных космических пылевых частицах (IDPs) [22], метеоритах, особенно в органическом веществе углистых хондритов, и в кометном льде (NH₃ и/или HCN) [23]. Следует также отметить, что содержания N в ПА, измеренные в ИКС, сильно занижаются по сравнению со значениями, получаемыми из анализов масс-спектрометрии, в первом случае не учитывается N, содержащийся в Ni-N, Co-N, H-N дефектах, platelets, газово-жидких включениях. Ошибочны определения возраста алмазов по агрегации N, часто превышающие возраст вмещающих их кимберлитов и возраст Земли [24].

Многоступенчатый характер зональности, наблюдаемый в КЛ, можно разделить на три основных типа, отличающихся по морфологии и составу включений [25]: для центральных областей кубо-октаэдрической морфологии характерны протогенетические «центральные» нано-включения [26, 27], которые явились затравками для роста ПА и представлены: sp² фазами С (с примесями различных газов — благородных, H₂, N₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄идр. углеводородов), ∝Fe, FeO, ∝NiFe, самородными элементами — Cu, Cr, Au, Ag и др., сульфидами — Ni, Fe, Co, Cu, Zn и др., интерметаллидами Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, Fe-Cr-Ni, сульфидным расплавом, карбидами Fe, экзотическими оксидами Mg, Ti, Pb, Ba сложного состава и др., которые являются минералами метеоритов [28, 29], и K-Na-Al-Si-фазами вмещающих пород. Зарождение ПА происходило в сверх насыщенном газами (C, CH, CH₄, D/H, CN, NH₃) и парами воды флюид-расплаве с примесью тонкодисперстного вещества, образованного при дроблении, перемешивании и преобразовании в условиях ударного метаморфизма, расплавленных вмещающих пород мишени с парами и веществом, принесенными метеороидом. Последующий рост ПА проходил при меняющихся термодинамических условиях прогрессивного и регрессивного метаморфизма, при которых образовались промежуточные и краевые зоны кристаллов ПА, соответственно. Промежуточная зона, формировавшаяся в условиях прогрессивного метаморфизма, преимущественно октаэдрической морфологии с многочисленными тонкими зонами, отличающимися по содержанию газов и сингенетических, минеральных включений, представленных коэситом, маджоритом с высоким содержанием Na, Ti, Ca, рингвудитом, омфацитом, оливином, хромитом, шпинелью, Са-Mg-Cr-гранатом, ортопироксеном, захваченными алмазами. Пленки самородных металлов, их сплавов и интерметаллидов, разделяющих зоны многих кристаллов ПА [30] можно также считать сингенетичными с ПА. При постепенном понижении Т, в более стабильных условиях кристаллизации формировалась более прозрачная краевая зона кристаллов октаэдрической морфологии, состав сингенетических минеральных включений, отвечал условиям регрессивного метаморфизма и метасоматических преобразований минералов. Минеральные включения представлены минералами, образовавшимися в условиях меньших Р и Т условиях: биотитом, амфиболами карбонатами, боратами, фосфатами, сульфатами, хлоридами, а также газово-жидкими включениями гидро-карбонатного и гидро-хлоридного составов, обогащенных щелочами и газами (N₂, H₂, C, CH, CH₄). Кристаллизация ПА происходила при понижающейся Т и незначительном Р по схеме CVD (химическое осаждение из паров).

На примере минеральных и газово-жидких включений в ПА прослеживается метаморфогенно-метасоматический период их истории — присутствие в единичном алмазе включений генетически связанных с ударным, прогрессивным и регрессивным метаморфизмом. Такие условия могли создаться только при импактных процессах.

Литература

1. Miyamoto M. et al. 1993. Min. J., 16, 5, Japan P. 246.

2. Решетняк Н. Б., Езерский В. А.1990. Мин. Ж., 12. С. 3.

3. Clark C.D., Dickerson C. B.1992. J. Phys. Cond. Mat., 4. P. 869.

4. Tretiakova L. 2010 IMA, Абстракт.

5. Yelisseyev A. P., Kanda H. 2007. New Dia. Front. Carbon Technol., 17, 3. P. 127.

6. Borzdov Yu. et al. 2002. DRM, 11. P. 1863.

7. Haske M. D. 2004. GG, 4. P. 285.

8. Titkov et al. 2008. GG. 3 P. 56.

9. Yelisseyev A.P. et al. 2015. DRM, 58. P. 69.

10. Gippius A. A. et al. 1999. DRM, 8. P. 1631.

11. Zaitsev A.M. 2001. Optic. propert. diamond, Springer, 502c.

12. Clark C. D., Dickerson C. B. 1991. Surf. & Coat. Techn., 47, 1–3. P. 336.

13. Clark C. D. et al. 1995. Phys. Rev. B51. P. 23.

14. D'Haenens-Johansson U. 2011. GG, 4. P. 252.

15. Erskine D. J., Nellis W. J. 1991. Nature, 349. P. 317.

16. Daulton T. L. et al. 1996. GCA, 60. P. 4853.

17. Каменский И. Л., Толстихин И. Н. 1992. Геохимия, 4. Р. 561.

18. Шуколюков и др. 1996. Геохимия, 1. Р. 22.

19. Третьякова Л. И., Люхин А. М. 2016. Отечеств. Геол., 2016, 2.

20. Wiggers de Vries D. F. 2013. GCA, 100. P. 176.

21. Dawson J. B. 1980. Kimberlites & their xenolites. Springer, Berlin-NY.

22. Floss C. et al. 2004. Meteor. Planet. Sci., 12. P. 1889.23. Chakraborty et al. 2014. Univ. Utah, Salt Lake City,

UT, Ed. Cerling, 111, 41. P. 14704.

24. Shiryaev A. A. et al. 2007. DRM, 16. P. 503.

25. Бескрованов В. В. 2000. Онтогения алмаза. Наука Новосиб. 264 с.

26. Bulanova G. P. et al. 1998. Min. Mag. 62 (3) 409.

27. Glinneman J. et al. 2003. Kristallography, 218. P. 733.

28. Rubin A. E. 1997. Meteor. Planet.Sci. 32. P. 231.

29. Hazen R. M. et al. 2008. Amer. Min. 93. P.1693.

30. Макеев А. Б., Криулина Г. Ю. 2012. ЗРМО, 1. С. 102.

Фазовое разнообразие углеродного вещества в Карской импактной структуре по данным синхротронных исследований

В. В. Уляшев¹, А. А. Велигжанин²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *vaskom77@mail.ru* ²НИЦ Курчатовский Институт, Москва

Результаты воздействия ударных волн на силикатные горные породы мишени, которые возникают при образовании астроблем, изучены весьма детально [4, 5]. Преобразование углеродного вещества в процессе ударного метаморфизма вызывает особый интерес ввиду возможного образования импактных алмазов путем трансформации графита [1, 5]. В то же время интерес могут представлять и другие новообразованные углеродные фазы [7], которые на данный момент являются слабо изученными, а так же выявление новых механизмов формирования импактных алмазов, в том числе по слабо упорядоченным углеродным веществам [8].

Фазовой диагностике подвергалось углеродное вещество, которое было выделено из ударнометаморфизованных горных пород (тагамитов, зювитов, импактных стекол) по сокращенной методике термохимического извлечения микроалмазов. Концентрат термохимического разложения метаморфизованных горных пород Карской астроблемы представляют собой обломки углеродного вещества (УВ) различного типа, представляют собой обломки неправильной угловатой, иногда округлой формы, некоторые из них рыхлые, при надавливании рассыпаются в порошок с матовым блеском. Обнаруживаются также смолянисточерные обломки с металлическим блеском, похожие на шунгит, полупрозрачные частицы от серого до коричневого цвета, а также белые сахаристые образования. Ударно преобразованные УВ Карской астроблемы В. А. Езерский [2, 3] разделял на три типа А, В, С по физическим параметрам — окраске, температуре сгорания, прозрачности и блеску. К типу А в работеах [2, 3] отнесены черные, смолянисто-черные частицы, непрозрачные с металлическим блеском, температура начала экзотермического процесса 520-550 °С. Коричневые просвечивающие частицы В. А. Езерский относил к типу В с начальной температурой сгорания 600-640 °C, такую же температуру сгорания имеет и тип С белого цвета, только в отличие от второго типа она имеет большую плотность. Подробно рассмотрев и разделив УВ по внешним признакам и физическим особенностям, В. А. Езерским не была проведена детальная фазовая диагностика в виду ограничения возможностей методов в тот период исследований.

Определение элементного состава примесей концентрата выделенного УВ проводилось методом рентгенофлюоресцентного спектрального анализа. Среди примесных компонент в концентрате выявлены: SiO₂, Fe₂O₃, SO₃, TiO₂. Элементный анализ позволил исключить при фазовой диагностике рентгенограмм породообразующие минералы.

Методом дифракционнго анализа УВ с использованием синхротронного излучения «на просвет» [6] в образце в качестве основного компонента концентрата УВ был продиагностирован турбостратный графит, в подчиненном количестве содержатся различные кристаллические углеродные фазы, а также некоторые породообразующие минералы. В остатке термохимического разложения удалось выявить различные аллотропы углерода алмаз с главным рефлексом d/n 2.06 Å; лонсдейлит с серией базисных отражений d/n 2.182, 1.928, 2.06 Å; графит по основным межплоскастным расстояниям d 3.35, 2.03, 1.69 Å. Помимо фаз sp³ и sp² углерода нами были выявлены углеродные модификации, относящиеся к sp типу, это α и β карбин с d/n 4.46, 2.57, 1.688 Å и 2.61, 2.38, 1.55 Å соответственно.

В работе определено фазовое разнообразие ударно-метаморфизованных УВ дифракционным методом с использованием синхротронного излучения. Углеродные вещества представлены ассоциацией углеродных фаз — алмаз, лонсдейлит, графит, карбины.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, проект № 15-18-5-43.

Литература

1. Вишневский С. А. Астроблемы. Новосибирск: ООО «Нонпаралель», 2007. 288 с.

2. Езерский В. А. Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактитах // Метеоритика. 1982. Вып. 41. С. 134—140.

3. Езерский В. А. Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном преобразовании углей // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1986. Вып. 1. С. 26—33.

4. Лютоев В. П., Тихомирова Н. С. Модификации кремнезема в импактитах Карской астроблемы // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы международного минералогического семинара. Сыктывкар. Геопринт. 2008. С. 418—421.

5. Масайтис В. И., Гневушев М. А., Шафрановский Г. И. Минеральные ассоциации и минералогическиекритерии генезиса астроблем // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1979. 108 № 3. С. 257—273.

6. Фетисов Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. Москва.: Физматлит, 2007. 672 с.

7. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Makeev B. A., Ernstson K., Neumair A., Rappenglъck M. A. Enigmatic poorly structured carbon substances from the alpine foreland, southeast germany: Evidence of a cosmic relation / 43rd Lunar and Planetary Science Conference, March 19–23, 2012.

8. Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B. Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme // European Journal of Mineralogy, 2014, 26, Pp. 267–277.

5. Микронанодисперсное состояние минерального вещества Наноминералогия

Формирование микроструктуры керамического композита Ce-TZP/La_{0,85} $Y_{0,15}AI_{11}O_{18}/AI_{2}O_{3}$

А. Ю. Бугаева¹, И. В. Лоухина¹, В. Н. Филиппов², Д. А. Шушков², Б. Н. Дудкин¹

¹ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *bugaeva-ay@chemi.komisc.ru* ²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Поведение материалов в процессе длительной эксплуатации в значительной степени определяет микроструктура керамических композитов. Структурно чувствительными являются пластичная деформация и вязкость разрушения, менее зависит от структуры механическая прочность материала [1]. Присутствие нитевидных и пластинчатых элементов в матрице способствует повышению трещиностойкости материала [2].

В данной работе представлены результаты изучения микроструктуры нового керамического композита. Композит состоит из матрицы (субмикрочастиц диоксида циркония, стабилизированного диоксидом церия), наполненной субмикрочастицами гексаалюмината лантана, модифицированного оксидом иттрия. Композит дополнительно усилен алюмооксидными нановолокнами, полученными методом электровзрыва (ЗАО «Новосибирские наноматериалы»).

Компоненты керамического композита сложного состава синтезированы с использованием золь-гель состояния. Золь диоксида циркония и смешанные золи состава: диоксид циркония диоксид церия получены гидролизом растворов оксохлорида циркония и хлорида церия, взятых в соответствующих количествах. Синтез частиц гексаалюмината лантана осуществляли посредством проведения гидролиза смешанного раствора нитратов алюминия, лантана и иттрия, взятых в стехиометрических количествах. Введение волокон в состав композита осуществлялось на конечной стадии получения золя, дисперсная фаза которого включает в себя все компоненты композиционного материала.

Изучение микроструктуры образцов проведено на приборах JSM-6400 «JEOL» и VEGA3 TESCAN. Рентгеноспектральный анализ микроволокон выполнен на рентгеновском спектрометре фирмы Link-ISIS-300.

В микроструктуре композита наблюдается высокая однородность распределения всех компонентов материала, включая, армирующие нановолокна. Гомогенизация композиции достигалась на стадии получения золя сложного оксидного состава и сохранялась на последующих стадиях вследствие непрерывности физико-химических переходов коллоидной системы в состояние ксерогеля.

Предложена схема формирования частиц дисперсной фазы сложного состава.

Работа выполнена с использованием оборудования Центров Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» и «Геонаука» Институтов химии и геологии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

 Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
 Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.

Алмаз и сажа в импактных стёклах кратера Жаманшин

Т. А. Горностаева, А. В. Мохов

Институт геологии рудных месторождений (ИГЕМ) РАН, Москва

Кратер Жаманшин расположен в Казахстане приблизительно в 200 км к северу от Аральского моря (N = 48°24', E = 60°58'). В кратере были найдены как импактные стёкла (жаманшиниты), так и тектитоподобные (иргизиты) [1]. Как было показано нами ранее [2] иргизиты — это капли расплава, покрытые тонкой конденсатной стеклянной плёнкой при пролете через газово-плазменное облако; а жаманшиниты — это расплавные стёкла, частично контаминированные иргизитами и поэтому также содержащие конденсатные стёкла из газоплазменного облака.

Исследования проводились с помощью просвечивающей аналитической электронной микроскопии (микроскоп JEM-2100 + IETEM INCA-250). Углеродные фрагменты фиксировались нами в стёклах как иргизитов, так и жаманшинитов.

Так в одной из проб жаманшинита коричневой окраски в частичке расплавного стекла зафиксирован фрагмент структуры кристаллического углерода (рис. 1). К сожалению, получить микродифракционую картину от этого фрагмента не удалось. Измерение расстояния между структурными элементами дало примерное значение 0.2 нм. Исходя из структуры графита подобному расстоянию был бы эквивалентен рефлекс 011 однако при таком сечении мы не получили бы гексагональной сетки. Такой сетке отвечает сечение (111) кубической решетки алмаза, при этом d_0 рефлекса 111 = 0.204 нм, что адекватно измеренному расстоянию. В тоже время гексагональная сетка лонсдейлита дала бы соответствующее расстояние в 0.217 нм, что превышает возможную ошибку измерения в ~0.01 нм. Таким образом, наиболее вероятным политипом углерода, представленного на рисунке 1, является алмаз.

Алмазы были найдены в Попигайском кратере [3], импактитах кратера Рис, Карской астроблеме, а также в железных и каменных метеоритах. Основная гипотеза их образования — ударное преобразование углерода при высоком давлении, которое по данным Масайтиса [3] находится в диапазоне 35 до 60 ГПа. Также существует гипотеза об образовании алмазов и при низком давлении в результате химического осаждения из газовой фазы. В нашем случае мы склонны считать, что появление наноалмазов в расплавном стекле жаманшинита спровоцировано ударно-взрывным воздействием, аналогично алмазам, найденным в Попигайском кратере [3].

В высококремниевых конденсатных стеклах (в среднем с содержанием SiO₂ выше 80 мас. %) как иргизитов, так и жаманшинитов были зафиксированы углеродные наноленты (рис. 2) и концентрические наночастицы. Такие формы углерода вряд ли могли образоваться при относительно низких P-T условиях в процессе застывания расплавного стекла. Подобные углеродные лен-



Рис. 1. Нановключение алмаза в расплавном стекле жаманшинита. ПЭМ



Рис. 2. Углеродная нанолента в конденсатном стекле иргизита. ПЭМ

ты, скручивающиеся в характерные «луковичные» структуры хорошо известны по литературным данным [например, 4]. При этом одни авторы относят эти структуры к карбиноподобным [4], другие считают его стеклоуглеродом [5]. Мы считаем, что наиболее правильно считать подобные структуры сажей, которая является тонкодисперсным вариантом стеклоуглерода. Появление углерода в таком стекле может быть объяснено захватом продуктов горения органики. Поскольку свободный углерод даже при относительно низких температурах может быть легко связан со свободным кислородом с образованием газообразных продуктов, то его наличие свидетельствует о восстановительных условиях в момент образования стекла и высокой скорости его закалки, что характерно для конденсата образованного из газово-плазменного облака. Образование сажи в импактном облаке вполне объяснимо, а захват ее конденсатным стеклом сохранил сажу в неизменённом виде. Сам захват мог происходить путём нарастания стекла вокруг углеродных частиц играющих роль центров конденсации.

Таким образом, форма углерода указывает и на происхождение импактных стёкол: наноалмаз на расплавное, а углеродные наноленты — на конденсатное.

Литература

1. Флоренский П. В., Дабижа А. И. Метеоритный кратер Жаманшин. М.: Наука. 1980.128 с.

2. Горностаева Т. А., Мохов А. В., Карташов П. М., Богатиков О. А. Конденсатный компонент в импактных стеклах кратера Жаманшин // ДАН. 2015. Т. 460. № 4. С. 91–95.

3. Масайтис В. Л., Футергендлер С. И., Гневушев М. А. Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера // ЗВМО. 1972. Т. 101. С. 108—112.

4. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. Под ред. Н. П. Юшкина, А. М. Асхабова, В. Н. Ракина. СПб.: Наука. 2005. 581 с.

5. Shumilova T. G., Akai J., Golubev Y. A. Electron Microscopy Investigations of Glassy-Like Carbon // Electron Crystallography. Springer Netherlands. 2006. P. 523–526.

Кинетические особенности роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема

Д. В. Камашев, А. М. Асхабов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар kamashev@geo.komisc.ru, xmin@geo.komisc.ru

Методом динамического светорассеяния в реальном времени на модельном примере исследована кинетика роста монодисперсных сферических частиц кремнезема, полученных в результате гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органическом растворителе (этаноле) в присутствии аммиака как катализатора реакции и стабилизатора частиц дисперсной фазы [1-4]. Исследована динамика изменения размеров частиц во всем временном интервале их образования и роста, характер полученных данных свидетельствует о ступенчатом механизме образования конечных сфер кремнезема. Экспериментально определена зависимость изменения интенсивности светорассеяния в процессе образования частиц кремнезема и их роста, которая также не линейна и носит колебательный характер (см. рисунок).

По нашему мнению это свидетельствует о том, что сферические частицы кремнезема представляют собой результат иерархической агрегации первичных сфер [5]. В результате детального исследования изменения размеров частиц кремнезема после их синтеза, показано, что со временем, в системе помимо монодисперсных частиц кремнезема заданного размера фиксируется незначительная доля частиц как большего, так и меньшего размеров, что также свидетельствует в пользу иерархического механизма образования конечных сфер кремнезема.

Полученный характер зависимости размеров частиц в процессе их образования и роста, а также размерные особенности появляющихся после синтеза первичных частиц в системе, могут быть использованы для оценки скорости образования моно- и полидисперсных рентгеноаморфных сферических частиц в природе, выяснения особенностей их внутреннего строения, а также разработки экспериментальных основ синтеза монодисперсных частиц кремнезема и надмолекулярно упорядоченных структур на их основе с высоким уровнем надструктурного упорядочения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы РАН № 15-18-5-45 и гранта РФФИ № 14-05-00592а.



Изменение размеров частиц кремнезема во времени в процессе их синтеза и соответствующие им значения интенсивности светорассеяния

Литература

1. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62–69.

2. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд. (Труды института геологии и геофизики), 1987. Вып. 693.

3. Самойлович С. М. Синтез и свойства материалов со структурой благородного опала (природных аналогов и 3D-нанокомпозитов): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1999. 28 с.

4. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2000. № 12. С. 7–9.

5. Асхабов А. М., Юшкин Н. П. Кватаронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // ДАН, 1999. Т. 368. №. 1. С. 84–86.

Получение углерод-керамических асимметричных мембран и изучение их свойств

Е. Ф. Кривошапкина¹, П. В. Кривошапкин¹, А. А. Ведягин², И. В. Мишаков²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *chemicalfox@mail.ru* ²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

В современном материаловедении получение асимметричных мембран основано на сложной, многостадийной процедуре нанесения и закрепления активного (селективного) слоя. В большинстве случаев этот слой представлен тонкой оксидной или полимерной пленкой, нанесенной на пористую подложку, играющую роль механической поддержки. Работ по нанесению углеродных слоев, в том числе наноструктурированных, крайне мало. Ожидается, что нановолокнистая структура селективного слоя обеспечит высокую пористость и высокую производительность мембран, а также повышенную трещиностойкость мембран как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации.

В качестве пористой подложки использовали керамику кордиеритового состава, полученную из минерального сырья Республики Коми. Исследованы состав, структура и свойства полученной керамики. Керамика обладает высокими значениями открытой пористости и удельной проницаемости по воде. Показано, что использование различного минерального сырья позволяет варьировать



Для получения наноструктурированного углеродного слоя на поверхности макропористой керамики был проведен процесс каталитического осаждения углерода из газовой фазы. Наноразмерный катализатор получали золь-гель методом. В качестве источника углерода был использован этилен. В результате реакции на поверхности керамической подложки происходило образование углеродных волокнистых наноструктур. В ходе изучения кинетики разложения углеводородного сырья на экспериментальной установке с весами Мак-Бена были определены оптимальные условия формирования углеродных нановолокон на поверхности макропористой керамики. Параметры углеродного слоя регулировали количеством подаваемого сырья и временем реакции. Полученные системы были исследованы в процессах очистки воздушного потока от паров бензола.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-38-80093 мол_эв_а.





Поверхность и скол углерод-керамических мембран

Биогенный наномагнетит в железистых кварцитах КМА

В. М. Новиков¹, Н. С. Бортников¹, Н. М. Боева¹, А. П. Жухлистов¹,

Е. А. Жегалло², С. В. Соболева¹

¹ИГЕМ РАН, Москва; novikov@igem.ru ²ПИН РАН, Москва; ezheg@paleo.ru

Сообщаются первые сведения о находке и типоморфных особенностях биогенного наномагнетита в джеспилитах Лебединского месторождения КМА. Исследования проводились с помощью сканирующих (СЭМ) CamScan 4 («Cambridge»), TESCAN VEGA IIXMU («Tescan») и просвечивающего (ПЭМ) JEM 2100 («JEOL» Япония) микроскопов. Синхронный термический анализ (СТА) на приборе STA 449 F1 Jupiter («Netzsch»).

В СЭМ прослежена последовательность развития кристаллов магнетита (рис. 1, а). На первых этапах формируются квадратные и прямоугольные «пластины» минерала. Характерной их чертой является местами «рваный» характер отдельных граней. Одинаково ориентированные, они накладываются друг на друга, образуя «псевдо пирамидальные» структуры. Размеры ребер верхних пластин составляют около 10 мкм, толщиной менее 1 мкм (рис. 1, б). Одновременно по мере их разрастания развиваются боковые грани и, в результате, оформляется кубический кристалл магнетита со ступенчатыми ребрами граней. Последние часто имеют «зубчатый» незавершенный облик (рис. 1, а, в). Заметим, что наряду с магнетитом в СЭМ близкие картины формирования фиксируются для ромбоэдрического наносидерита.

Исследованиями в ПЭМ установлено, что морфология рассматриваемого минерала, подобно изображениям полученным в СЭМ, представлена прямоугольными или квадратными пластинками. часто с неровными краями, размером около 1.2×2.0 мкм. В их тонких краевых участках наблюдается неоднородное строение минерала, обусловленное слагающими его наночастицами. Среди их скоплений отчетливо различаются квадратные формы, размером 10-30 нм, отвечающие граням кубических нанокристаллов (рис. 2, а). В дифракционных картинах частиц магнетита содержатся рефлексы в виде коротких дужек со значениями d_{ык1} равными 4.85 (рефлекс 111), 2.97 (202), 2.53 Å (113) (рис. 2, б). Сказанное свидетельствуют о свойственном рассматриваемому минералу разбросе ориентаций составляющих его наночастиц в плоскости (121) в угловом интервале до 6°. На ТЭМ изображениях высокого разрешения с краевых участков полосы решетки, соответствующие плоскостям (111) и ($\overline{2}02$) прослеживаются фрагментарно, выявляя не достаточно четко определяемые границы нанозерен размером 10-30 нм (рис. 2, в). По данным ЭДС частицы минерала имеют близкий элементный состав, представленный в основном Fe с небольшой примесью Si (0.25—0.65 вес. % SiO₂).



Рис. 1. СЭМ. Кристаллы биогенного наномагнетита различных стадий формирования: а — общий вид и состав минерала, б — сростки тонких квадратных пластин (зародыши граней), в — увеличение толщины граней с приобретением объемного облика развивающихся кристаллов



Рис. 2. ПЭМ. Пластинчатый кристалл и обломок биогенного наномагнетита (а), микродифракция (б) и изображение высокого разрешения (в)

По данным кривых СТА магнетит начинает окисляться с образованием гематита в диапазоне температур от 380 до 395 °С, что фиксируется в виде небольшого экзотермического эффекта. Это связано с рекристаллизацией чрезвычайно мелких частиц магнетита, слагающих образец. В настоящее время, существуют различные точки зрения о генезисе джеспилитов и парагенезисе магнетита и сидерита [1,2]. Возможность участия термофильных железоредуцирующих бактерий в образовании магнетита и сидерита железистых кварцитов подтверждена экспериментальными исследованиями [3, 4]. Согласно [3], полученные опытным путем кубические кристаллы магнетита не характеризуется строгими параметрами кристаллической решетки. Мы полагаем, что изученный нами биогенный наномагнетит является первичным минералом в джеспилитах Лебединского месторождения.

Литература

1. Литовченко В. И. К проблеме происхождения железистых кварцитов // Отечественная геология. 2001. № 6. С. 70—76.

2. Бергман И. А. Насколько достоверно выделение минеральных парагенезисов, равновесных минеральных ассоциаций, метаморфических минеральных фаций // Отечественная геология. 2000. № 2. С. 71—76.

3. Слободкина А. И., Ерощев-Шак В. А. Кострикина Н. А. и др. Образование магнетита термофильными анаэробными микроорганизмами // ДАН. 1995. Т. 345. № 5. С. 694—697

4. Заварзина Д. Г. Образование магнетита и сидерита термофильными железоредуцирующими бактериями // Палеонтологический журнал. 2004. № 6. С. 3—8.

Микронанопарагенезисы в пирите золотосульфидных руд сухоложского типа

Д. О. Ожогин¹, Н. И. Орлова², Л. П. Викулова²

¹ООО «ГРК», Москва, ozhogindenis@yandex.ru ²ФГБУ «ВИМС», Москва

Месторождения золота, локализованные в углеродисто-терригенных отложениях, в мировой практике считаются наиболее перспективными. В России крупнейшим месторождением подобного типа является Сухой Лог, приуроченный к черносланцевым толщам Байкало-Патомского нагорья (северное крыло Маракано-Тунгусской синклинали), сформированным терригенно-карбонатными осадочно-метаморфическими породами верхнепротерозойского возраста.

В середине прошлого века в Приамурье выявлено золоторудное месторождение Маломыр, которое по вещественному составу руд и вмещающих пород, закономерностям распределения оруденения и особенностям генезиса может рассматриваться как объект сухоложского типа [1]. Месторождение находится в западной части Приохотского звена Амуро-Охотской геосинклинальноскладчатой системы, сформировано комплексом континентально-осадочных метаморфизованных отложений, относящихся к среднему карбону.

Прожилково-вкрапленные золото-сульфидные руды месторождений Сухой Лог и Маломыр сформировались в результате гидротермально-метасоматического процесса и последующих пострудных изменений, определивших их современный облик [2, 3]. Руды отличаются сложными взаимоотношениями слагающих их минеральных агрегатов, разновременными ассоциациями и генерациями рудных минералов, характером локализации в них золота.

Исследование руд комплексом минералогоаналитических методов позволило выявить три рудные минеральные ассоциации, соответствующие

Минерал	Месторождения	
	Сухой Лог	Маломыр
Пирит 1	Миллерит, никелин, виоларит, бравоит,	Герсдорфит, кобальтин, макинавит,
генерации	кобальтин, герсдорфит, саффлорит,	миллерит, бравоит, хизлевудит, каттьерит,
	раммельсбергит, скуттерудит, смальтин,	никелин, леллингит, раммельсбергит
	глаукодот	
Пирит II	Петцит, гессит, берцелиит, умангит,	Кобальтин, коринит, теннантин
генерации	науманнит, эвкайрит, маухерит, энаргит,	
	коринит	
Пирит III	Алтаит, галенобисмутит, жозеит,	Акантит, аргентит, антимонит, сарторит,
генерации	арамайоит, пиростильпнит, овихиит,	иорданит, теннантит, тетраэдрит, пруситит,
	гитерманит, аргентит, висмутин,	ксантоконит, пираргирит, стефанит,
	молибденит, буланжерит, тетрадимит,	геокронит, виттит
	дискразит, цилиндрит	

Микро-нановключения в пирите

рудной стадии, главным минералом которых является пирит. Типоморфные особенности пирита руд обоих месторождений изучены достаточно детально. Генерации пирита, входящего в состав различных минеральных ассоциаций, отличаются морфологическими особенностями, реальными составом, строением и физическими свойствами. Определенный интерес, с нашей точки зрения, представляют микро-нановключения рудных минералов в пирите, названные микро-нанопарагенезисами (см. таблицу), выявленные и идентифицированные методами рентгенографии и электронной микроскопии (микродифракционный анализ).

Судя по количеству микрофаз, обнаруженных в пирите золотосульфидных руд месторождений Сухой Лог и Маломыр, можно говорить о его сложном неоднородном составе, свидетельствующем в совокупности с другими особенностями минерала о наличие вертикальной минералогической зональности, выражающейся в смене рудной минерализации с глубиной оруденения. Для пирита I генерации типичен гидротермальный микро-нанопарагенезис сульфоарсенидов и сульфидов кобальта и никеля. Пирит II генерации отличается практически полным отсутствием сульфидов никеля и кобальта, присутствием значительного количества селенидов и теллуридов в основном меди и серебра в рудах месторождения Сухой Лог и присутствием блеклой руды в маломырских рудах. В пирите III присутствуют антимониды, висмутиды, сульфосоли сложного состава меди, свинца и серебра, появление которых свидетельствует о снижении температур минералообразования к концу рудного процесса и закономерной смене ассоциаций с изменением состава пирита.

Литература

1. Буряк В. А., Пересторонин А. Е. Маломыр — первое крупное золоторудное месторождение сухоложского типа в Приамурье. Благовещенск-Хабаровск ИКАРП ДВО РАН. 2000. 48 с.

2. Вертикальная минералогическая зональность золото-сульфидного оруденения месторождения Маломыр /Д. О. Ожогин, Н. И. Орлова, Н. Г. Власов и др. // Разведка и охрана недр. 2008. № 8. С. 16—21.

3. Викулова Л. П., Новикова А. Н., Котельников В. П. Пирит — индикатор золото-сульфидного оруденения // Разведка и охрана недр. 1980. № 9. С. 58—60.

Специфика методики изучения тонкодисперсных комплексных руд редких и редкоземельных металлов

Е. Г. Ожогина, О. А. Якушина

ФГБУ «ВИМС» им. Н. М. Федоровского, Mockba; vims_ozhogina@mail.ru

Минерально-сырьевая база редких металлов России представлена преимущественно комплексными низкокачественными полиминеральными рудами, которые характеризуются сложным морфоструктурным составом, что определяет сложности промышленной переработки этих руд. Поэтому при минералогических исследованиях стоит задача определения всех форм нахождения REE, их гранулярного состава, характера распределения в руде и взаимоотношения с другими минералами.

Минералогические особенности руд (непостоянные минеральный, химический и грануляр-

ный составы, различная степень радиоактивности, сложные морфометрические характеристики рудных минералов), определяют методику их изучения и требуют применения комплекса методов исследования. Комплексирование методов минералогического анализа, в первую очередь количественных, позволяет определять минеральный состав руд, характер распределения минералов и минеральных ассоциаций, реальный состав, характеристики и свойства рудных фаз, а также устанавливать технологические типы и сорта руд в геологических контурах объекта.

Редкометалльные руды в большинстве своем являются мелко,- тонко-вкрапленными, размер рудных минералов и агрегатов в них менее 0,074 мм. Очень часто руды представляют тонкодисперсные полиминеральные системы, в которых в действительности рудные минералы — это агрегаты, сформированные зернами микро-нанометрического размера (например, циркон и колумбит в рудах Зашихинского месторождения, монацит в рудах Томторского месторождения, циркон и баделлеит в рудах Алгаминского рудопроявления). Реальный гранулярный состав рудных минералов, их структурные особенности, определенные методами аналитической электронной микроскопии, сегодня позволяют говорить о возможности создания технологии ультратонкого диспергирования или агрегирования руд, модифицировании и активации свойств поверхности редкометалльных

руд, извлечении из них минералов микро-нанометрических размеров.

Важным моментом в изучение редкометалльного сырья является определение формы нахождения полезных минералов, не только присутствующих в незначительном количестве, но и являющихся главными. Именно минеральный состав определяет качество руды, а физические и физико-химические свойства рудных минералов определяют технологические свойства руды в целом. Так, в пирохлор-монацит-крандаллитовой руде Томторского месторождение выявлены минералы дискретного изоморфного ряда ксенотим-циркон и установлено присутствие алюмофосфатов группы крандаллита с переменным содержанием редких земель, представленных гояцитом, горсейкситом, флоренситом.

Особое значение приобретают минералогические исследования при оценке качества потенциальных источников редких металлов, к числу которых относятся нетрадиционные полезные ископаемые природного и техногенного происхождения (например, тантал-ниобий содержащие шлаки оловоплавильных заводов). В рудах и техногенном сырье, в которых минералы редких металлов обычно являются акцессорными, не всегда удается их диагностировать, поэтому требуются специальные методы пробоподготовки, обеспечивающие раскрытие и последующее селективное выделение полезных минералов.

Наноразмерные морфологические характеристики синтетических кристаллов натисита и паранатисита (по данным атомно-силовой микроскопии)

Н. Н. Пискунова, И. А. Перовский

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

Перспективы ионики твердого тела связаны с синтезом и исследованием свойств материалов, обладающих свойством суперионной проводимости. При этом особый интерес представляют материалы с Li⁺ и Na⁺ ионной проводимостью. Одним из таких материалов является каркасный титаносиликат натисит Na₂TiSiO₅ [1]. Начиная с некоторого времени, ведется активное изучение натисита и его структурных аналогов [3—5]. Однако в настоящее время нужны материалы заданного вида и формы, например в виде плотной керамики или пленочного покрытия [1, 2]. И здесь преобладающую роль имеет поверхность составляющих керамику отдельных структурных единиц.

В современной литературе встречаются лишь электронно-микроскопические (СЭМ) изображения частиц натисита [4, 5]. Несмотря на то, что СЭМ дает форму и взаимное расположение частиц, слагающих смесь, его разрешающей способности недостаточно для того, чтобы в полной мере охарактеризовать отдельные особенности поверхности частиц. В этом отношении метод атомносиловой микроскопии (АСМ) обладает рядом неоспоримых преимуществ, являя, кроме того, в качестве основного принципа реально трехмерное



Рис. 1. а — СЭМ-изображение частиц порошка, синтезированного при 6-часовой выдержке, б — АСМ-изображение поверхности реликтовой грани пинакоида одной из частиц

сканирование поверхности. Что очень важно, образцы для исследования в ACM не нуждаются в специальном напылении, что делает более достоверным разрешение элементарных особенностей рельефа.

В настоящей работе представлены полученные впервые наноразмерные морфологические характеристики поверхности синтетических кристаллов натисит и паранатисита. Исследования проводились на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT) в ЦКП «Геонаука» (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН).

Ранее, в результате экспериментов по синтезу титаносиликата со структурой натисита из продуктов переработки лейкоксеновых руд [6], с применением рентгеноструктурного анализа было показано, что при варьировании щелочностью происходит формирование фазы натисита через фазу паранатисита. В последующих проведенных экспериментах при одинаковой щелочности и прочих равных условиях, с увеличением времени синтеза от 6 до 12, и далее, до 24 часов получались частицы с различной морфологией: образцы «6 часов» не имели четкой формы (рис. 1а); образцами «12 часов» были кристаллы-двойники и четверники нечеткого габитуса. Образцы «24 часа» представляли собой хорошо сформированные кристаллические двойники прорастания типа «крест» (рис. 2) и были получены впервые.

С помощью ACM нами изучены образцы из всех трех экспериментов. Показано, что на частицах первого образца реликтовые грани пинакоида имеют шероховатую поверхность, и покрыты агрегатами нечеткой формы. По характеру обтекания их ступенями роста, видно, что осаждение агрегатов произошло позже, чем образовались ступени роста. Частицы из второго эксперимента демонстрируют в наноразмерном масштабе более кристаллографически законченные фрагменты. Их грани покрыты множеством твердых включений размером от нескольких десятков нанометров до полумикрона. Большинство ступеней роста на поверхности являются макроступенями, что свидетельствует о высоком значении пересыщения и быстрой кристаллизации.

Показано, что каждый кристалл-двойник из третьего эксперимента огранен двумя тетрагональными призмами, по данным ACM рассчитано соотношение длин ребер и углы при неправильных восьмиугольниках плоских торцов крестов. По данным ACM поверхности пинакоида (001) практически гладкие, на них встречаются редкие твердые включения, имеются свидетельства дислока-



Рис. 2. СЭМ-изображение частиц порошка синтезированного при 24 часовой выдержке



Рис. 3. АСМ-изображение кристаллов натисита (грань 001), синтезированных при выдержке 24 часа. Показано стрелкой: а — изгиб ростовой ступени на препятствии, твердом включении диаметром 50 нм; b — участок сочленения кристаллов в двойнике; с — точка выхода винтовой дислокации на грань пинакоида и испускаемая дислокационным источником ростовая ступень

ционного роста, средняя высота ростовых ступеней составляет около 10 нм (рис. 3).

Ярко выраженный слоистый характер кристаллической структуры натисита обусловливает высокую спайность в одном направлении, и дает возможность для образования двойников типа «крест». Часто начало срастания (расщепления) приурочено к зоне скопления твердых и газовожидких включений, свидетельствующих о резком увеличении пересыщения. Во всех трех описанных выше случаях, это происходило на начальном этапе. В первом эксперименте, при выдержке 6 часов, не все вещество встроилось в кристаллы, его избыток выпал в виде агрегатов, которые по данным рентгеноструктурного анализа представляют фазу паранатисита.

С каркасными титаносиликатами также связывают их способность селективно извлекать радионуклиды из радиоактивных растворов. С этой точки зрения, предпочтительнее образцы с выдержкой 6 часов, как имеющие наибольшую площадь поверхности, слагающих частиц и наибольшую шероховатость граней на наноразмерном уровне. Хотя, точное заключение можно давать лишь с учетом плотности каркаса титаносиликатов и многих других факторов [7].

Кристаллы в эксперименте с выдержкой 24 часа, имеют наиболее завершенный габитус. В них практически все исходное вещество успело полностью перейти в кристаллическую форму (натисит), благодаря тому, что данные образцы имели самое большое время выдержки при температуре, характерной для гидротермальных процессов. Керамика, полученная спеканием таких частиц, должна обладать наиболее высокими ионопроводящими свойствами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы РАН № 15-18-5-45 и гранта РФФИ № 14-05-00592а, Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «Умник», договор за № 6171 ГУ.2015); гранта РФФИ № 16-35-00017 мол_а.

Литература

1. Иванов-Шиц А. К., Демьянец Л. Н. Материалы ионики твердого тела / Природа. №12, 2003 г.

2. A. Sieradzki, et al., Thermal properties of Er: Li_2TiGeO_5 ferroelastic ceramics // Ceramics International. 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.155

3. Kostov-Kytin V., Ferdov S., Petrov O. Hydrothermal synthesis and successive transformation of paranatisite into natisite. Comptes rendus de lÿAcademie bulgare des Sciences. Tome 55, № 2, 2002. Bulgarian Academy of Sciences. Provided by the NASA Astrophysics Data System.

4. Kostov-Kytin V., Ferdov S., Kalvachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates // Microporous and Mesoporous Materials 105 (2007) 232–238.

5. Ferdov S. A comparative Rietveld refinement study of natisite prepared in different morphology // J. Chem. Crystal-lography. 2013. 43. P. 443–447.

6. Перовский И. А. Синтез титаносиликатов из лейкоксеновых руд // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 384. С. 182—188.

7. Селиванова Е. А. Обменные процессы и эволюция титаносиликатов в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах // Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н., Апатиты. 2012. 220 с.

Новое о фрустумационном внутреннем строении благородных опалов как супертонкозернистых горных пород (агрегатов наноминералов)

М. Ю. Поваренных¹, Е. Н. Матвиенко², С. В. Янсон³, А. В. Кнотько⁴

¹ИИЕТ РАН им. Н. И. Вавилова, Москва; mpovarennykh@mail.ru
 ²ФММ РАН им. А. Е. Ферсмана, Москва; ematvienko@mail.ru
 ³СПбГУ, Санкт-Петербург; jansn@list.ru
 ⁴МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; alknt@mail.ru

С помощью атомно-силовой сканирующей зондовой и растровой электронной микроскопии с ионным утонением (ионами Ga⁴⁺) поверхности образцов благородного опала (БО) осадочного генезиса из Южной Австралии (месторождение Андамука) и гидротермального генезиса Мексики (месторождение Куэнтеро) и России (месторождение Радужное) установлено их разнообразное внутреннее строение, заключающееся в образовании микронных объёмных фрустумов, по-разному построенных из сферических либо эллипсоидальных глобул кремнезёма разного размера, ярко проявляющееся визуально в виде прихотливой калейдоскопической картины игры цвета — иризации [1—10].



Рис. 1. Области разного фрустумационного строения в образце благородного опала. Границы областей (фрустумов) ретушированы белым пунктиром (A-E). Фото во вторичных электронах. Quanta 200 3D FEI. Аналитик С. Ю. Янсон (Ресурсный центр микроскопии и микроанализа, Научный парк СПбГУ)



Рис. 2. Образование первичных фрустумов в синтетическом геле кремнезёма из сильно заряженных сферических глобулей кремнезёма коллоидного размера (A) [1] и потенциальная кривая энергии (U) их взаимодействия (Б) [2—3]. Пунктиром выделен один из первичных фрустумов (A)



Рис. 3. А — Внутреннее строение (столбчатое) тонкопластинчатого БО. Б — Вытянутые эллипсоидальные глобулы кремнезёма (?). Опал из Андамуки (штат Южная Австралия). Аналитик С. Ю. Янсон (Ресурсный центр микроскопии и микроанализа, Научный парк СПбГУ)

Литература

1. Самойлович Л. А., Балакирев В. Г., Самойлович С. М. // Разв. и охр. Недр, 1995. № 3. С. 23—28.

2. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические). Новосибирск: Наука, 1987. 173 с.

3. Калинин Н. С., Сердобинцева В. В. Генезис и поисковые критерии месторождений благородного опала // Геология и геофизика, 2003. Т. 44. № 4. С. 340—347.

4. Поваренных М. Ю. Об установлении нового свойства горных пород — скрытой текстуры // Доклады РАН, 2008. Т. 419. № 2. С. 233—236.

5. Поваренных М. Ю., Бескин С. М. Применение современных технических и аналитических средств выявления первичной кусковатости (фрустумации или образования «элементарной ячейки») горных пород. Тр. I Всерос. сем. технолог. минерал. Петрозаводск, 2006. С. 138—145.

6. Поваренных М. Ю., Жабин А. Г. Фрустумация (первичная кусковатость) горных пород как проявление квантования—зернистости горнопородного уровня простремени // Уральский геол. Журнал, 2007. № 5 (59). С. 51—60.

7. Поваренных М. Ю., Загубный Д. Г., Корчуганова. Н. И. Поиски благородного опала в Южной Австралии с использованием дистанционных методов // Разв. и охр. Недр, 2014. № 7. С. 31—40.

8. Поваренных М. Ю., Рассулов В. А., Матвиенко Е. Н. О скрытой текстуре (фрустумации) наиболее простых по минеральному составу и генезису горных пород // Мінерал. журн. (Ukraine), 2014. Т. 36. № 1. С. 88—100.

9. Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н. Развитие теории минералогии и петрографии. Теоретико-системное обоснование естественной классификации горных пород и построения Периодической Системы Минералов. Саарбрюккен. Изд-во LAP Lambert, 2014. 117 с.

10. Поваренных М. Ю., Кнотько А. В., Матвиенко Е. Н., П. Ю. Плечов, А. А. Бурмистров, В. Л. Лукша. Особенности иризации в благородных опалах в свете их мозаично-кластерного (фрустумационного) внутреннего строения // Доклады РАН, 2016. Т. 467. № 6. С. 701–703.

Микронанодисперсное состояние кристаллов молибденита из Быстринского Cu-Au-скарновопорфирового месторождения (Восточное Забайкалье)

Н. В. Трубкин, В. А. Коваленкер, Ю. И. Языкова ИГЕМ РАН, Москва; *tru@igem.ru; kva@igem.ru*

Методом аналитической высокоразрешающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-2100 и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр IETEM INCA-250; режимы работы: дифракционный и фазовый контраст, дифракция электронов-SAED) изучены молибдениты шеелитмолибденитовой и кварц-молибденитовой минерализации Быстринского месторождения.

Во всех образцах молибденит преимущественно представлен наиболее распространенным гексагональным 2Н-политипом. Кристаллы, однако, существенно различаются по морфологии, размеру, наличию примесных элементов, нановключений и их распределению по монокристаллу, распределением и типом дислокаций.

Молибденит из кварц-молибденитовой жилы показал наибольшую неоднородность строения, структуры и морфологии монокристаллов. В ассоциации с ним обнаружены: повеллит, ангидрит, смеси нанокристаллов сильвина и галита, микроагрегаты аморфных нанозерен кремнезема; последние встречены как в свободном состоянии, так и в виде нановключений в молибдените. На рис. 1 приведены изображение молибденита из кварцевой жилы с характерным для его кристаллов дифракционным контрастом и картина дифракции. Этот крупный монокристалл порядка ~2 мкм, слагается блоками совершенного (без дефектов и мик-

g= 02.4 g= 2-1.2 100 nm

Рис. 1

ровключений) строения, которые разделяются (по центру) прослойкой с высоким содержанием вакуолей и нановключений (контраст в виде мелких темных дужек и «точек»; темные полоски и области — зоны изгибной и толщинной экстинкции). Такая неоднородность указывает на двухэтапное формирование данного монокристалла. Изображения узловых плоскостей (0002) кристаллической решетки (рис. 2) показывают, что пластинки молибденита могут иметь более сложное, 3-х фазное строение. Впервые обнаружено, что пластинки 2Н политипа содержат аморфные прослойки, в пределах которой могут сохраниться слои 3R-молибденита. Хорошо видно, что прослойка с общим для политипов интервалом ≈ 6.15 Å, имеет толщину равную одной ромбоэдрической элементарной ячейке с ~18.3 Å. В приповерхностных зонах обнаружены также наноразмерные аморфные округлые включения MoS₂.

В ассоциации с кристаллами 2H-структуры были установлены также тонкие мелкие пластинки (100—300 nm), представленные смесью 2H- и 3R-политипов, но с преобладанием ромбоэдрического типа укладки S-Mo-S слоев. Эти монокристаллы имеют совершенное строение без микро- и нановключений, без дислокаций и примесных элементов. Молибденит со структурой только ромбоэдрического типа обнаружен не был.



Рис. 2

Изображения узловых (0002) плоскостей решетки молибденита показывали в целом довольно высокую степень кристалличности 2Н кристаллов. Морфология поверхности граней (0001) была либо атомарно гладкой, либо содержала набольшие наросты толщиной в 1-3 элементарные ячейки. Дефекты строения в виде вставок одного двух слоев MoS, наблюдались более часто в приповерхностных зонах. Дополнительные слои тригональных призм S-Mo-S вызывают искривления базисных плоскостей и локальные вариации межплоскостного расстояния 6.15 Å. Примесных элементов в этих областях кристалла не обнаружено. В правом нижнем углу рис. 2 контрастно выделены вставки плоскостей; их торцы — краевые дислокации с вектором Бюргерса равным 6.15 Å.

Гладкая поверхность пластинок молибденита и высокая степень кристалличности структуры указывают на эпитаксиальный слоевой рост в условиях термодинамического равновесия, когда скорости роста намного ниже, чем скорости самодиффузии Мо и S. Отсутствие на изображениях пластинок контраста, характерного для винтовых дислокаций, перпендикулярных поверхности (0001), показывает, что рост молибденита происходил по механизму послойного роста в условиях близких к равновесным, и гетерогенной нуклеации двухмерных зародышей. Тип структуры молибденита не определятся наличием примесей в растворе. Полученные данные показывают, что структура, морфология кристаллов, наноразмерные включения, структурно-фазовые различия и наличие конкретных примесных минералов могут служить типоморфными признаками молибденита Быстринского месторождения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00622. 6. Биоминералогия и биоминеральные взаимодействия Органические минералы и минералоиды

Применение дискриминантного анализа для группирования углеродистых веществ по аминокислотному составу

О. Е. Амосова, Е. А. Голубев, С. Н. Шанина Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар kramosova@geo.komisc.ru

Метод дискриминантного анализа аминокислотного состава белка широко используется в биологических, физиологических, палеонтологических и геохимических исследованиях. Целью работы является статистическая оценка различия аминокислотного состава природных углеродистых веществ (УВ), априорно разделенных по физикохимическим признакам на группы в соответствии с классификацией Успенского.

Объектами исследований послужили 30 образцов природных твердых битумов из ряда карбонизации (асфальтиты — кериты — антраксолиты), природные графиты, а также два образца технического углерода (сажи). В первую и вторую группу вошли образцы асфальтитов Тимано-Печорской провинции (ТПП) и Восточной Сибири, в третью — кериты Тимано-Печорской провинции, в четвертую — высшие антраксолиты Новой Земли и Казахстана, в пятую — шунгиты I типа Карелии, в шестую — угольные графиты Таймыра и Карелии, и в седьмую — образцы саж.

Статистическая обработка результатов проведена методами дискриминантного анализа (ДА) в программе Statistica 6.0. Дискриминантный анализ УВ проводился по относительному содержанию аминокислот, используемых в качестве дискриминантных переменных. Статистическая оценка проводилась при заданном уровне значимости 0.05.

На первом этапе проверка корректности исходного распределения образцов по семи группам была проведена по тринадцати аминокислотам. С помощью классифицирующих функций, представляющих собой линейные комбинации относительных содержаний аминокислот, установлено, что все образцы изначально были распределены верно.

Для выявления наиболее информативных аминокислот, вносящих наиболее значимый вклад в различение образцов из разных групп, был проведен ДА несколькими методами: стандартным; пошаговым с включением; пошаговым с исключением [1]. В качестве критерия отбора информативных аминокислот использовались статистики лямбда Уилкса и F-исключения. Наибольший процент правильной классификации образцов (97 %) был получен с помощью метода пошаговый с исключением. Поэтому рассмотрим подробнее результаты, полученные этим методом. С его помощью выявлено восемь наиболее информативных аминокислот — Ala, Asp, Tyr, Gly, Leu, Phe, Val, Ile, по содержанию которых совокупности образцов разных групп различаются статистически значимо (уровень значимости 2.55E-15). Следовательно, можно утверждать, что результаты получены для образцов из генеральной совокупности с различиями между группами. По этим аминокислотам были вычислены шесть дискриминантных функций.

Для определения числа дискриминантных функций, которые значимо описывают межгрупповые различия, использовались несколько характеристик. Это собственное значение, относительное процентное содержание дискриминантных функций (т. е. процент объясненной дисперсии), коэффициент канонической корреляции, тест значимости остаточной дискриминантной способности системы (проведенный с использованием статистики лямбда Уилкса и критерия хи-квадрат для определения уровня значимости).

Установлено, что статистически значимыми являются первые пять дискриминантных функций. Используя их как систему, информацию, необходимую для разделения групп, можно свести к наименьшему числу размерностей, при котором значимость разделения остается достаточно большой и разделение является корректным. Т. о., размерность информационного пространства, необходимого для разделения образцов на группы, в ходе нашего анализа уменьшается с изначальных тринадцати дискриминантных переменных (аминокислот) до восьми (наиболее информативных аминокислот) и далее до пяти дискриминантных функций.

Дискриминантная функция 1 различает наиболее сильно кериты и сажу. Более того, эти образцы различаются от образцов других пяти групп. Образцы остальных пяти групп не различаются столь явно по дискриминантной функции 1. По дискриминантной функции 2 образцы асфальтитов существенно отличаются от образцов остальных групп. Дискриминантная функция 3 наиболее сильно выделяет кериты и высшие антраксолиты. В отличие от дискриминантных функций 1 и 2, она хорошо различает асфальтиты и шунгиты. Также её можно использовать как вспомогательную к дискриминантной функции 1 для разделения керитов и шунгитов. Дискриминантная функция 4 хорошо отделяет угольные графиты от остальных групп, особенно от асфальтитов, чуть хуже от антраксолитов, неплохо от шунгитов. Её можно использовать и как вспомогательную к дискриминантной функции 1 для разделения керитов и угольных графитов. Дискриминантная функция 5 хорошо различает асфальтиты и кериты и может использоваться как дополнительная к дискриминантной функции 1 для этого различения. Также она различает шунгиты и угольные графиты. Поэтому её можно использовать как вспомогательную к дискриминантной функции 4 для разделения этих групп.

В совокупности, все пять статистически значимых дискриминантных функций хорошо различают семь групп образцов. Использование этих пяти дискриминантных функций позволит однозначно группировать новые (ранее несгруппированные) образцы.

В целом, информативность дискриминантных переменных и эффективность дискриминантных функций для интерпретации межгрупповых различий оценивается по проценту правильно распознанных (классифицированных) образцов. Классификация может использоваться как по отношению к неизвестным объектам для предсказания их принадлежности к определенным группам, так и для проверки точности процедур классификации по отношению к известным объектам [1].

В ходе процедуры классификации используются сами дискриминантные переменные или дискриминантные функции. В результате процедуры классификации с помощью дискриминантных переменных только один образец (из первой группы) был отнесен к другой группе: апостериорная вероятность 0.42 для шунгитов (пятая группа), тогда как для жильных асфальтитов (первая группа) она равна 0.3. И хотя все остальные образцы классифицированы программой в соответствии с исходным разбиением на группы, у некоторых образцов низкие или не очень высокие значения апостериорных вероятностей их принадлежности к заранее заданной группе вызывают сомнение в правильности первоначальной классификации, либо указывают на индивидуальные физико-химические или геологические особенности этих образцов. Так, для образца 12 (вкрапленный асфальтит, Восточная Сибирь) апостериорные вероятности

принадлежности к заданной группе 2 (импрегнированные асфальтиты) и группе 5 (шунгиты) почти совпадают и равны 0.47 и 0.46 соответственно. Апостериорные вероятности принадлежности к заданной группе образцов 16 (высший антраксолит, Новая Земля) из группы 4 и 23 (шунгит I, Нигозеро) из группы 5 не высоки — 0.72 и 0.70 соответственно по сравнению с таковыми для других образцов из этих групп.

Затем была проведена классификация с помощью пяти статистически значимых дискриминантных функций. Результаты, полученные с их помощью, являются более точными, поскольку уменьшается влияние выборочных флуктуаций [1]. Установлено, что все образцы были классифицированы верно. Результаты классификации и значения апостериорных вероятностей принадлежности к группе, полученные с помощью дискриминантных функций и исходных дискриминантных переменных, почти идентичны: те же самые образцы (1, 12, 16, 23) имеют низкие или не очень высокие значения апостериорных вероятностей принадлежности к заранее заданной группе. Первый образец хотя и отнесен к своей первой группе, но вероятность принадлежности к ней невысокая — 0.57. Объяснение таким результатам анализа лежит в области геолого-геохимических особенностей данных образцов (гетерогенность фазового состава образца 12; сравнительно низкая степень естественной метаморфизации образца 16 и загрязнение минеральными примесями образца 23 в ходе переноса в составе туфогенного обломочного материала).

Таким образом, многомерный статистический анализ аминокислотного состава природных УВ позволяет выявлять образцы, ошибочно отнесённые не к своей группе в результате недостоверной физико-химической диагностики, а также определяет образцы, отличающиеся от образцов своей группы по геолого-геохимическим признакам. Это свидетельствует о возможности применения такого анализа для сравнительного группирования природных УВ.

Аналитические исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Геонаука».

Литература

1. Клекка У. Р. Дискриминантный анализ // Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. М.: Финансы и статистика, 1989.

Роль природных органических минералов и органоминеральных соединений в получении комбинированных лекарственных форм медицинского, ветеринарного и биоэкозащитного назначения и перспективы использования их для создания и развития фарминдустрии на минеральной основе Республики Казахстан

О. Б. Бейсеев¹, А. О. Бейсеев², А. А. Бейсеев², Г. О. Бейсеева³, Н. Т. Шаулиева¹

¹НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет

им. К. И. Сатпаева»,

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,

³Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Москва

В результате выполнения в рамках Госпрограмм «Развития фармацевтической и медицинской промышленности Республики Казахстан «Саламатты Қазақстан» на 2005—2010 и 2015—2020 гг.» большого объема научно-исследовательских работ по сбору, анализу, обобщению и интерпретации результатов опубликованных и патентных исследований и опыта развитых стран по использованию природных минералов органического, биоминерального, фитогенного и неорганического происхождения, генетических типов их месторождений как потенциальной сырьевой базы лечебных и био-экозащитных минералов, поисков их аналогов в Казахстане, нами установлено, что органические минералы и органические соединения могут быть отнесены к категории перспективных материалов будущего, так как они по количеству (при учете их всех фазовых состоянии и переходов — более 10 млн) значительно превосходят все другие природные минералы и соединения, а в медицинском аспекте роль органических соединений и органических минералов также весьма велика, так как на их основе синтезируются более 80 % лекарственных средств, в том числе, наиболее эффективные комбинированные литопрепараты и изделий медицинского назначения. Есть страны, которые добывают и используют до 620 минералов для медицинских целей, производят 1700 совмещенных литобио- и литофитопрепаратов на основе органо- и неорганоминеральных соединений (например КНР). В теоретическом аспекте их роль в разработке таких материалов обеспечивается не только составом и физико-химическими свойствами, но и кристаллохимическими особенностями — структурной упорядоченностью органических соединений, благодаря которой их смешиваемость с другими минеральными веществами осуществляется главным образом не на атомном и ионном уровнях, как в ионных кристаллах, а на молекулярном и надмолекулярном. Поэтому выделение наряду с медицинской минералогией нового направления минералотерапии, названной нами *«медицинская органическая минералогия»* становится вполне правомерным [1].

Сообщение І. Лечебные свойства каустобиолитов: нефти и нефтепродуктов. Лечебные и другие полезные свойства нефти человеку были известны еще в глубокой древности — около 3 тысяч лет до н. э. Древние жители Междуречья и обитатели государств Ближнего Востока собирали нефть — «каменное масло» с поверхности воды, использовали ее не только для освещения домов в качестве топлива, но и для лечения различных болезней и бальзамирования. В середине XIX века в США очищенная нефть под названием «масло сенека» или «горное масло» предлагалась как лекарственное средство от головной и зубной боли, глухоты, ревматизма, водянки и рекомендовалась для заживления ран на спинах лошадей и мулов. Шумеры считали нефть целебной и принимали в ней ванны, изготавливали разнообразные весьма эффективные лекарства, исцеляющие людей от многих, в том числе стойких и трудноизлечимых, болезней и самые разные косметические продукты. Целебные свойства с древних времен добываемой нефти города Нафталана на территории современного Азербайджана упоминаются в записях великого венецианского путешественника 13 века Марко Поло. Мазь нафталанная является смесью рафинированной нафталанской нефти с парафином и петролатумом, а линимент — это 10 %-ная рафинированная нафталанская нефть в воде. Ее применяют самостоятельно или в сочетании с другими составляющими наружно в виде мазей, паст,

свечей при заболеваниях кожи (экземе, нейродермитах, фурункулезе, рожистом воспалении), воспалительных заболеваниях суставов и мышц (артритах, остеоартритах, миалгиях и др.), невралгиях, невритах, радикулитах, ожогах, язвах, пролежнях. При воздействии этих препаратов на кожу и слизистые оболочки отмечается смягчающее, рассасывающее, дезинфицирующее и болеутоляющее действие. В наши дни интерес к удивительному продукту возрождается. Его эффективность при различных заболеваниях подтверждена результатами более чем 1600 научных работ и монографий, в том числе 270 диссертаций. Нефть в целом в настоящее время приобрела огромное значение для современной фармацевтической промышленности многих развитых стран. Число лекарств, в производстве которых используется нефть и ее производные, настолько велико, что их перечень приближается к 500. В 1874 году был открыт принцип выработки салициловой кислоты из фенола, и с тех пор ацетилсалициловая кислота, или попросту «аспирин», стала одним из самых популярных в мире лекарственных средств. Всем известно, что аспирин обладает жаропонижающим, противовоспалительным и болеутоляющим действием. Кроме того, из салициловой кислоты производят антисептик фенилсалицилат, применяемый для лечения колитов и других желудочно-кишечных заболеваний, и парааминосалициловую кислоту, используемую в составе противотуберкулезных препаратов.

В 1930-е годы из <u>анилина</u>, который в свою очередь производят из нитробензола, были получены первые **антимикробные препараты** — сульфаниламиды: сульфидин, стрептоцид, сульфадимезин.

Различные производные нефти используют в препаратах, помогающих людям избавиться от аллергии, головной боли, нервного стресса, инфекционных и даже онкологических (при использовании керосина!!!) заболеваний. Широкое применение находит лечение озокеритом (озокеритотерапия) и парафинами (парафинотерапия). Эфиры и <u>спирты</u> часто применяются для производства антибиотиков. Кроме того, продукты нефтехимии широко употребляют в производстве изделий медицинского назначения-специального оборудования и расходных материалов, среди них шприцы, катетеры, кислородные маски, эластичные повязки, некоторые хирургические инструменты и многое-многое другое. Еще одна группа продуктов, производство которых в современных условиях невозможно без нефтяного сырья — косметические и парфюмерные средства. В число ингредиентов любого крема или шампуня, произведенного промышленным способом часто входят увлажняющий агент — пропиленгликоль; метил-, бутил- и этилпарабены, продлевающие срок годности; минеральное масло. Вазелин, который в недавнем прошлом был чрезвычайно популярным косметическим средством, представляет собой смесь минерального масла и твердых парафинов. Получаемое из нефти минеральное масло используется сегодня в качестве основы для самых разных кремов, лосьонов и тональных средств. Такие кремы значительно дольше пригодны к использованию, чем средства на основе натуральных масел. 99 %!!! современных ароматических средств синтезируются из продуктов нефтехимии.

Нефть может спасти человечество не только от болезней, но и от голода. Переработка всего 2 % от объема ежегодно добываемой нефти позволяет произвести до 25 миллионов тонн белка. Этого достаточно для питания 2 миллиардов человек в течение года.

Перспективы Казахстана определяются наличием в стране разведанных запасов нефти свыше 7 млд тонн и прогнозных ресурсов — 17 млрд тонн, которые, к сожалению, до сих пор не перерабатывалась внутри страны, а вывозилась на экспорт в сыром виде [2]. Строительство в Казахстане ряда нефтехимических заводов в рамках Президентских программ форсированного инновационно-ндустриального развития республики способствовало бы получению из нефтей многочисленных новых высокотехнологичных материалов, в том числе средств фармацевтического назначения.

Литература

1. Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О. Медицинские аспекты органической минералогии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 8 (11). С. 21—36.

2. Бейсеев О. Б. Ставка на сырье оказалась битой... На одном сырье счастья не построишь... Пришло время заняться переработкой сырья и производством изделий. (Особое мнение профессора по рациональному использованию нефтяных богатств страны) // Central Asia MONITOR. Общественно-политическая газета. № 20 (231). 2009. 22—28 мая. С. 1—7.

Термическое разложение керогена доманиковых отложений Тимано-Печорского осадочного бассейна

Н. С. Бурдельная¹, А. А. Деревесникова², Д. А. Бушнев¹, Е. С. Пономаренко¹

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар

Органическое вещество (ОВ) доманиковых отложений Тимано-Печорского осадочного бассейна (D₃dm), широко распространенных по всей территории бассейна, характеризуется неоднородностью состава и разным уровнем катагенетической зрелости. Градации катагенеза варьируют от МК, до АК [1]. Зоны, соответствующие начальным этапам нефтегенерации (градации MK₁-MK₂¹), представлены в юго-западной части Тиманской гряды, западной части Печорской синеклизы, а также в центральной части Хорейверской впадины. Отложения высоких градаций катагенеза (МК₅—АК₂₋₃) располагаются частично на территории впадины Предуральского краевого прогиба и Печоро-Кожвинского мегавала. Более зрелые разности имеют более низкий генерационный потенциал, но все еще характеризующий породу как нефтематеринскую.

Жесткое разрушение структуры керогена (нерастворимого органического вещества) под воздействием высоких температур позволяет охарактеризовать качественный состав образующихся продуктов и тем самым детально изучить структурные составляющие OB доманиковых отложений.

Нами был осуществлен пиролиз керогена доманиковых пород на специально собранной установке, включающей кварцевую трубку диаметром 1.5 см с загнутым на 90° отводным концом, помещенным в ловушку (хлороформ, охлаждаемый льдом) для продуктов пиролиза. Пиролиз проводили в инертной атмосфере в течение часа. Температура составляла 420 °С. Далее, после предварительного фракционирования продуктов пиролиза нами были проанализированы алифатическая и ароматическая фракции методом хромато-массспектрометрии. Расчет концентраций основных компонентов производился методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 3-метил-6,6'-дидейтериотрикозан для расчета н-алканов и н-алкенов и 2,3-диметил-5-(1',1'-D₂-октадецил)-тиофен для расчета н-алкилбензолов, 2-налкилтиофенов и бензотиофенов.

Для пиролиза был взят кероген, выделенный из доманиковых пород, отобранного из разреза по р. Шарью (гряда Чернышева), а также выделенного из керна пород скважин Харутамылькская-1 (гряда Чернышева), Ижемская-1 (Ижма-Печорская впадина), Восточно-Возейская-250, Колвинская-7, Помолесьшорская-41 (Хорейверская впадина). Дополнительно нами был использован кероген, выделенный из прогретой в автоклавах при 325 °С и 350 °С породы из разреза по р. Шарью. По литологическому составу изученные породы представляют собой горючие сланцы (Ш-38-39), тонкослоистые битуминозные известняки (керн из скв. Ижемская-1, Восточно-Возейская). Характер слоистости пород, распределения в них ископаемых остатков свидетельствуют о существовании в среднефранском бассейне преимущественно спокойно-водных обстановок с отсутствием выраженных течений. Характерны тонкие прослои и линзы неориентированных скелетов тентакулитов. Для основной части пород характерна тонкая слоистость, не нарушенная биотурбацией осадка, что свидетельствует о неблагоприятных для ихнофауны условиях в изучаемом бассейне.

Согласно данным Rock-Eval пиролиза OB исследуемых образцов соответствует градациям МК (обр. Ш-38-39 и Кл-4/6) — середина МК₂ (1-И-d-59-2, 1-И-d-61-1, ПШ-41, Харутамылькская-1, ВВ-250/5). Наиболее зрелым является ОВ из скважины Восточно-Возейская-250, здесь Т_{тах} соответствует 447 °С. Основные выявленные закономерности изменения состава продуктов пиролиза керогена связаны с изменением генерационного потенциала пород (HI) и зрелостью ОВ. Суммарное содержание н-алканов и н-алкенов, образующихся в процессе пиролиза керогена при 420 °С равномерно растет по мере увеличения генерационного потенциала пород. Возможным источником данных соединений является водорослевый биополимерлипид — алгаенан, селективно сохраняющийся в процессе фоссилизации ОВ [2]. При анализе зависимости концентрации данных соединений от параметра Т_{тах} мы наблюдаем более резкое снижение концентраций налканов и н-алкенов для искусственно зрелых (обр. Ш-38-39, исходный, Ш-38-39, прогретый при 325 °С и Ш-38-39, прогретый при 350 °С) относительно природных образцов. Ранее методом ¹³С ЯМР спектроскопии нами были зафиксированы изменения в структуре керогена, выделенного из доманиковых пород до и после гидротермального эксперимента (Чуть, Шарью), и керна пород представленных скважин и осадочных отложений естественных разрезов Тимано-Печорского бассейна, связанные с переходом замещенной ароматики в конденсированную полиароматическую структуру [3]. Было выяснено, что перестройка ароматической

структуры керогена в условиях модельного эксперимента происходит быстрее по сравнению с природным катагенезом в шкале значений T_{max} по пиролизу Rock-Eval.

К середине МК₂ из керогена полностью «уходят» сероорганические структуры, что подтверждается резким снижением содержания 2-*н*-алкилтиофенов и бензотиофенов в продуктах пиролиза наиболее зрелых доманиковых пород.

Для *н*-алкилбензолов, представляющих собой продукт термического преобразования липидов, связанных с матрицей керогена, наблюдается менее выраженная зависимость от генерационного потенциала пород и от зрелости OB.

Полученные зависимости *н*-алканов и *н*-алкенов подтверждают влияние алгаенанов на состав исходного ОВ доманиковых пород. Нами также выявлено, что основные изменения, наблюдаемые в составе продуктов пиролиза исследуемых керогенов в значительной мере определяются катагенетическими факторами.

Работа выполнена при поддержке программа УрО РАН: 15-18-5-42 и 15-11-5-29

Литература

1. Баженова Т. К., Шиманский В. К., Васильева В. Ф., Шапиро А. И. Яковлева (Гембицкая) Л. А., Климова Л. И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ. 2008. 164 с.

2. Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M., Sinninghe Damste J. S., Hatcher P. G., de Leeuw J. W. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marin environment? // Geochem. Cosmochim. Acta, 1996. Vol. 60. No. 7. Pp. 1275–1280.

3. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В. Изучение преобразования керогена методом ¹³С ЯМР в твердом теле при естественном и искусственном созревании органического вещества // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2015. № 246. С. 33–39.

Органическое вещество фаменских отложений р. Изъяёль по данным ИК-спектроскопии

Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, С. Ю. Малышева ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *boushnev@geo.komisc.ru*

Гряда Чернышева содержит ряд выходов позднедевонских пород на дневную поверхность. Согласно известным схемам катагенеза, в разрезе р. Изъяёль ожидались породы, содержащие органическое вещество стадии MK_3 - AK_1 термического созревания. Анализ содержания органического углерода (C_{opr}) в сланцах из данного разреза показал, что обычные концентрации C_{opr} составляют здесь 1.05—6.28 %. Значения НІ и показателей S₁ и S₂ полученных при пиролизе Rock-Eval свидетельствуют о том, что генерация углеводородов в исследуемых отложениях в основном завершена, при этом значения OI в ряде образцов неожиданно повышены для таких высоких стадий катагенеза значений.

Кероген сланцев из разреза р. Изъяёль был исследован методом ИК спектроскопии (аналитик М. Ф. Самотолкова). Общей характеристикой трёх исследованных образцов керогена является низкая интенсивность полосы валентных колебаний С-Н алифатических групп (-CH₃, -CH₂-, =CH-) при 2800—2900 см⁻¹. Наибольшая интенсивность характерна для полосы валентных колебаний ароматического ядра при 1600 см⁻¹. Отметим, что в керогене И-Ё-24 отмечается наличие значительной полосы при 1700 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы.

Сопоставление данных по пиролизу Rock-Eval и ИК спектроскопии керогена показал, что оба метода указывают на окисленность органического вещества ряда сланцев из фаменских отложений. Какова же природа наблюдаемых неожиданно высоких значений OI и интенсивности поглощения карбонильных групп керогена высоких (МК₃-АК) стадий катагенеза? Известно, что кислород уходит из структуры керогена на относительно низких стадиях катагенеза. Мы полагаем, что образцы керогена высоких стадий катагенеза, содержащих окисленное органическое вещество не представляют продукт только катагенеза и исходного органического вещества, но отражают наложение гипергенных процессов, а показатели зрелости по образцам с высоким OI не имеют решающего значения в оценке катагенеза толши в целом.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов УрО РАН: 15-8-5-42 и 15-11-5-29.

Геохимическая характеристика отложений ордовика южной части Хорейверской впадины

О.В. Валяева

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; valyaeva@geo.komisc.ru

Ордовикский (терригенный) нефтегазоносный комплекс является первым палеозойским комплексом, в котором осуществлялась генерация и аккумуляция углеводородов.

Ранний этап формирования бассейна начинался с развития осадочной триады: обломочные породы, соли-сульфаты-карбонаты, глинистые карбонаты. Трансгрессия и регрессия моря в позднекембрийско-раннедевонский период развития Тимано-Печорского бассейна обусловили распространение областей различных обстановок осадконакопления. В ранний период сформировался галогенно-сульфатно-глинисто-карбонатный комплекс нефтегазоvатеринских толщ [1].

Углеводородные фракции, выделенные из битумоидов отложений ордовика, детально изучены нами по разрезу скв. Северо-Мастерьельская-7, расположенной в юго-западной части Хорейверской впадины. Содержание хлороформенного битумоида А (ХБА) в породах составляет 0.01-0.06 %. Концентрация органического углерода (Соог) в породах невысока и изменяется от 0.02 до 0.39 % (в среднем 0.18 %). Значения битуминозного коэффициента (β^{Xb} , %), рассчитанные по отношению значений ХБА к Сорг, показали, что в изученных образцах битумоид носит сингенетичный характер. Вмещающие отложения находятся на стадии катагенеза МК₃-КМ₄[1, 2]. Результаты ГЖХ анализа показали, что для алифатических фракций, максимум распределения н-алканов фиксируется в области С₁₅ и С₁₇. Ряд исследователей считают их биомаркерами биопродукции сине-зеленых водорослей [3-6]. Среди парафинов нормального строения преобладают среднемолекуляные алканы состава С₁₁-С₁₈, их относительная концентрация изменяется от 32.08 до 62.69 %. В данной области наблюдается слабо выраженная доминантность нечетных н-алканов. Концентрация высокомолекулярных алканов состава $\mathrm{C}_{24}\text{-}\mathrm{C}_{33}$ изменяется от 0 до 26.77 % (в среднем 17.52 %). В битумоидах не наблюдается преобладание нечетных высокомолекулярных н-алканов, отмечается снижение их концентрации.

Среди алканов изопреноидного строения удалось идентифицировать $i-C_{15}$, $i-C_{16}$, $i-C_{18}$, $i-C_{19}$ и $i-C_{20}$. На их долю приходится от 3.61 до 25.49 %. Практически для всех образцов характерно преобладание пристана (Pr) над фитаном (Ph). Отношение Pr/Ph более 1, и достигает значения 2.04. По мнению ряда исследователей [5] для термически зрелого РОВ пород и нефтей об окислительных условиях диагенеза достаточно надежно свидетельствуют значения данного показателя более 0.6. Авторы [7] указывают на уменьшение содержания фитана с повышением степени превращенности ОВ, поэтому соотношение Pr/Ph может в некоторой мере зависеть и от степени катагенетической преобразованности нефтей и пород [8]. Значения данного показателя имеют некоторую тенденцию к увеличению с ростом катагенеза, однако обычно не выходят за рамки генетически-обусловленых значений [9—10].

Показатели, отражающие соотношением между алканами нормального и разветвленного строения (Pr/C_{17} , Ph/C_{18} , $Ki = (Pr+Ph/C_{17}+C_{18})$, имеют низкие значения, что согласуется со стадией катагенеза ОВ пород. По мнению ряда исследователей [3, 11, 12], с увеличением степени термической преобразованности пород и нефтей значения этих показателей уменьшаются.

Таким образом, данная картина распределения алканов характерена для битумоидов конечных этапов нефтегенерации. Она может свидетельствовать о возможности распространения на данной территории очень легких нефтей или нефтеконденсатов.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геонаука».

Литература

1. Клименко С. С., Анищенко Л. А. Состав ОВ нефтегазоносных толщ, особенности условий и времени генерации УВ в осадочном чехле Тимано-Печорского бассейна // Материалы конференции «Успехи органической геохимии». Новосибирск, 2010 С.174—178.

2. Клименко С. С., Анищенко Л. А. Нафтидогенез и перспективы поисков углеводородов в ордовиксконижнедевонском комплексе Тимано-Печорского бассейна // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т. III. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 54—57.

3. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 212 с.

4. Peters K. E., Moldowan J. M. Effects of sourse, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum // Org. Geochem., 1991. V. 17. № 1. P. 47–61.

5. Peters K. E., Moldowan J. M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1993. P. 363. 6. Тиссо В., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 502 с.

7. Родионова К. Ф., Максимов С. П. Геохимия органического вещества и нефтематеринские породы фанерозоя. М.: Недра, 1981. 367 с.

8. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа / С. Г. Неручев, Е. А. Рогозина, И. А. Зеличенко и др. Л.: Недра, 1986. 247 с.

9. Изосимова А. Н., Чалая О. Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. Новосибирск: Наука, 1989. 127 с. 10. Чахмахчев В. А. Углеводороды — геохимические показатели нефте- и газоносности недр // Геохимия, 1989. № 8. С. 1108—1119.

11. Белоконь Т. В., Фрик М. Г. Применение биомаркеров в нефтегазовой геологии. М., 1993. 47 с. // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. Обзор / АО «Геоиформмарк».

12. Нефтяные изопреноиды с нерегулярным звеном типа «голова к голове» / Н. С. Воробьева, З. К. Земскова, Л. С. Головина, Ал. А. Петров // Нефтехимия, 1987. Т. 23, № 6. С. 740.

Спектроскопия КР природных высокометаморфизованных углеродистых веществ: сравнение антраксолитов и шунгитов

Е. А. Голубев, С. И. Исаенко

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; golubev@geo.komisc.ru

К антраксолитам относят высокометаморфизованные твердые битумы, представляющие собой практически конечный продукт превращений в геологических условиях нефти и дисперсного органического вещества горных пород [1]. Несмотря на сходство по ряду важных физико-химических характеристик, таких, как нерастворимость в органических растворителях, электропроводность, малое содержание (менее 5 %) водорода и графитоподобную структуру, что дает основания объединять шунгиты и антраксолиты в одну классификационную группу [1-3], некоторые исследователи [4, 5] указывают на фундаментальные структурные отличия шунгитов от антраксолитов, основывая свои выводы на результатах высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и рентгеновской дифракции (РД). При этом, в силу отсутствия трехмерной упорядоченности структуры, любые структурные данные могут иметь неоднозначную интерпретацию. Поэтому, актуальным остается привлечение дополнительных методов для оценки структурного состояния углеродистых веществ. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) успешно используется для изучения наноструктурированных углеродных материалов [6], в том числе природных углеродистых материалов [7, 8]. В нашей работе природные наноструктурированные углеродные материалы из крупных месторождений России и прилегающих территорий изучались методом КР-спектроскопии, в совокупности с данными ВРЭМ и РД. Целью являлось сравнение важных параметров рамановских спектров шунгитов и антраксолитов.

Изучение спектров КР света проводилось на спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров: He-Ne лазер ($\lambda = 632.8$ нм, мощность — 0.2 мВт) и Ar + лазер (514.5 nm 1.2 mW).

Сравнение спектров показывает, что природные углеродистые вещества высокой степени метаморфизма могут быть разделены на шунгитоподобные и антраксолито-подобные. Положение G-полосы (1600 см⁻¹), полуширина D₁-полосы (1330 см⁻¹), интегральные отношения для полос D_4 (1180 см⁻¹) и D₃ (1500 см⁻¹) – ID₄/IG, ID₃/IG, и отношение интенсивностей полос ID₁/IG могут служить для дифференциации углеродных веществ. Результаты показывают, что шунгиты имеют меньшую долю неупорядоченных (sp³-связей) фазы по сравнению с антраксолитами, являясь аналогами стеклоуглерода по КР-спектрам. Неоднозначные результаты, полученные при определении размеров кристаллитов из данных КР в сравнении с результатами РД и ВРЭМ, объясняются рядом факторов, ключевыми из которых являются кривизна графеновых слоев, широкое логарифмически нормальное распределение кристаллитов по размерам, непропорционально большой вклад более крупных кристаллитов в интенсивность РД линий.

В целом, различия могут быть связаны с тем, что основным процессом формирования антраксолито-подобных веществ являются высокотемпературные гидротермальные процессы, а шунгитоподобные вещества были преобразованы при более высоких температурах зеленосланцевой фации и в зоне влияния вулканических интрузий, иногда при повышенном давлении.

Работа выполнена с частичным использованием оборудования ЦКП «Геонаука» и при частичной финансовой поддержке по программе Президиума РАН № 15-18-5-45.

Литература

1. Филиппов М. М. Антраксолиты. СПб.: «ФГУП» ВНИГРИ, 2013. 296 с.

2. Черевко Н. К. Твердые битумы европейского северо-востока России. Екатеринбург: Ур О РАН, 1999. 100 с.

3. Melezhik V. A, Filippov M. M, Romashkin A. E. A giant palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications. // Ore Geology Rev. 2004. V. 24. P. 135–154.

4. Meyer R. F., De Witt W. Definition and World Resources of Natural Bitumens. U. S. Geol. Survey Bull., 1990. P. 1–14.

5. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley, J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study. // Carbon. 2001. V. 39. P. 243–256.

6. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2004. V. 362. P. 2477– 2512.

7. Beyssac O., Goffe B., Chopin C., Rouzaud J. N. Raman spectra of CM material in metasediments: a new geothermometer. // J. Metamorph. Geol. 2002. V. 22. P. 859–871.

8. Филиппов М. М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С. 115—134.

О биогенной природе Ca-U⁺⁴-фосфата нингиоита

О. А. Дойникова, А. В. Сивцов

ИГЕМ РАН, Москва; doa@igem.ru

В урановых рудах осадочного чехла широко распространена дисперсная U^{4+} минерализация (урановые черни), представленная тремя минеральными формами: оксидная (уранинит), силикатная (коффинит), фосфатная (нингиоит). Установленная ранее тесная связь урана с органическим веществом уточнена последующими данными о подвижности U^{+4} в виде уран-органических комплексов фульвокислот и дополнена сведениями о коллоидной форме переноса рудного элемента [1 и др.]. Изучение черневых руд [2] методами ЭМ (SAED+EDS) показало, что для всех минералов U^{+4} , слагающих урановые черни, характерны микронные и субмикронные размеры кристаллов; их скопления или колломорфные выделения имеют размер п 10 мкм, редко до п 100 мкм (см. рисунок). Недавние публикации, посвященные бактериальной природе уранинита и коффинита в урановых рудах песчаниковых ролловых месторождений [3, 4], заставили заново взглянуть на полученные нами данные в свете современных исследований по геомикробиологии и экологической (environmental) минералогии [5, 6 и др.].

Нингиоитовые руды формируются в восстановительной среде на биогеохимическом redox барьере в аллювиальных толщах палеорусловых/палеодолинных (базальных) месторождений урана. При всей изученности нингиоита /CaU⁺⁴(PO₄)₂·2H₂O/ оставались неясными вопросы его происхождения и источника фосфора в его составе. Роль апатита



Нингиоит: слева — корка из микрокристаллов; справа — колломорфная масса (светлое) среди фрамбоидального пирита (серое); на врезке — ЭДС-спектр состава

при этом незначительна, т. к. (по многочисленным наблюдениям минералогов) отсутствуют следы растворения его обломочных зерен, встреченных в тесной ассоциации с нингиоитом.

Работы микробиологов по иммобилизации урана природными бактериями убедительно показали, что источником фосфатных ионов в водных растворах являются преимущественно растительные остатки (продукты бактериальной переработки разнообразных Р-содержащих органических соединений). Процессы трансформации фосфатного комплекса в водной среде осадочных отложений, содержащих органическое вещество, детализированы в целом ряде работ. Многочисленные эксперименты с разными видами бактерий показали, что фосфатные лиганды для образования труднорастворимых минеральных форм U⁶⁺ и U⁴⁺ образуются путем высвобождения фосфатного комплекса из органических клеток [5, 7 и др.].

Данные микробиологов объясняют тесную связь нингиоитовых руд с озерно-болотными отложениями (среда с высокой биологической активностью) где, по аналогии с черноземами, количество фосфорных соединений микробного происхождения может достигать 80—90 % от общего содержания фосфора [8]. Органический источник главного минералообразующего элемента Ca-U⁺⁴- фосфата определяет биогенную природу нингиоита.

Осмысление с новой точки зрения литературных и авторских данных приводит к выводам: осадительные условия для образования U⁺⁴-минералов заданы жизнедеятельностью микрофлоры; источником фосфора при образовании нингиоита является органический материал растительных остатков в осадочных толщах; количество фосфора, трансформированного из растительных остатков, лимитировано содержанием растительного детрита в рудовмещающей толще.

Литература

1. Malkovsky V. Theoretical analysis of colloid-facilitated transport of radionuclides by groundwater // Actinide nanoparticle research. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 195–243.

2. Дойникова О. А. и др. Урановая чернь: вопросы генезиса и минерального состава // Геология Рудных Месторождений, 2003. Т. 45, № 6. С. 514—530.

3. Min M. et al. Evidence of uranium biomineralization in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, northwestern China // Ore Geology Reviews, 2005. V. 26. P. 198–206.

4. Wülser P-A. et al. The sandstone-hosted Beverley uranium deposit, Lake Frome Basin, South Australia // Economic Geology, 2011.106: 835–867.

5. Sivaswamy V. et al. Multiple Mechanisms of Uranium Immobilization by Cellulomonas sp. Strain ES6 // Biotechnol. Bioeng., 2011. 108(2). P. 264–276.

6. Cerrato J. M., et al. Relative reactivity of biogenic and chemogenic uraninite and biogenic noncristalline U(IV) // Environ. Sci. Technol., 2013. 47: 9756–9763.

7. Lovley D. R. et al. Microbial reduction of uranium // Nature, 1991. V. 350. P. 413–416.

8. Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 768 с.

Биолиты: морфология и органоприверженность кальцинатов

Ф. А. Евдокимов¹, О. А. Якушина², М. С. Хозяинов²

¹ГБОУ ВО Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н. И. Пирогова, Москва; evd-fa@yandex.ru
²ГБОУ ВО Университет «Дубна», Дубна; yak_oa@mail.ru

Биолиты (минеральные образования) в биологических объектах, в организме человека являются патогенными образованиями, т. к. происходит обызвествление тканей и органов. По патогенезу выделяют кальцификаты: дистрофические, в участках некроза тканей; метаболические, при нарушениях фосфорно-кальциевого обмена, например, отложение солей кальция в интре артерий при гиперкальциемии; слюнные, желчные, мочевые камни; обызвествленные хрящевые тела в полости сустава и др. Ведущая роль в образовании кальцификатов принадлежит ионам кальция, которые, однако, в том числе стимулируют сердечную деятельность, усиливая сокращение мышцы сердца. До сих пор нет единой точки зрения медиков на патогенез процесса кальцификации. Одни первопричиной считают повреждение клеток эндотелия, другие — реакцию эндотелия на дисфункцию эндотелия по типу воспалительного процесса. Очевидна многофакторность развития патологического состояния. Выявление и количественную оценку кальцификатов проводят, как правило, ретгенологически. Современный чувствительный метод — компьютерная томография [1, 2].

Исследование фазового состава и морфологии кальцинатов является важным для уточнения рентгеносемиотики, топографии и прояснения причин их образования.



Рис. 1. Кальцинат в интиме сосуда (Ш5 мм), µРТ, здесь и далее: А — рентгенограмма, Б — выделение фаз на томограмме и В — фазы в % (желтым цветом — органические ткани, оранжевым — вивенит, синим — гидроксилкарбонат апатит, коричневым — кальцит)

Выполнен анализ событий и экспериментальные исследования фазовой неоднородности, морфологии кальцинатов рентгеновской микротомографией (µPT) при клинических исследованиях с целью изучения патогенеза процесса кальцификации.

По данным µРТ в кальцинатах коронарных артерий установлено 5-6 диапазонов значений линейного коэффициента ослабления рентгеновских лучей (ЛКО), два из них относятся к органической ткани (протеины и липиды), остальные — это минеральные фазы вивенит, гидроксилкарбонатапатит и кальцит разной плотности по ЛКО (возможно по степени гидратированности, содержания органической компоненты или упорядоченности). Центр зарождения кальцината (30 мкм) на рентгенограмме практически не просматривается, но на томограмме четко видно, что здесь уже начал концентрироваться кальций (<0,15%), инициирующий развитие атеросклеротического процесса (рис. 1). Как правило, кальцинаты имеют уплощенно-вытянутую форму с расширениями (до 150 мкм) и извилистыми краями, в центральной части содержат органические ткани, прорастая в них.

µРТ слюнных и желчных камней (рис. 2) установлено 4—5 диапазонов значений ЛКО, два относятся к органической фазе холестеролового ряда (холестерол-ацетат, холестерол-каприлат, холестерол-стеарат), минеральные фазы — гидроксилатапатит, вивенит и кальцит разной плотности, что вероятно, связано с разной степенью упорядоченности структуры, гидратированности и содержания органической компоненты. Камни имеют слоистое, колломорфное, гроздевидное, ажурное стро-



Рис. 2. Кальцинат из желчного пузыря, фото и µРТ: серое — органический гидрогель, голубое и темно- голубое — фазы органических соединений; минеральные фазы: желтое — сера, лососевое — фосфаты (апатит); коричневое — фаза гидроксидов

ение; не одну, а несколько областей начала роста, и очевидно, формировались в токе жидкости (слюнной, желчи). Рост органической и минеральной фаз происходил совместно, на что указывает их тонкое взаимное прорастание

Литература

1. Evdokimov F. A. *et al.* The study of human biogeneous mineral concrements / Proc. Int. Conf. ARSA, 3–7 Dec. 2012. Zilina: EDIS — University of Zilina, 2012. P. 2138–2140.

2. Kalender W. X-ray Computed Tomography // Phys. Med. Biol., 2006. No 51. R29–R43.

Распределение стронция в биоапатите конодонтовых элементов

А. В. Журавлев

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; micropalaeontology@gmail.com

Конодонтовые элементы представляют собой минерализованные остатки частей ротового аппарата конодонтов — полностью вымершей группы морских организмов неясного систематического положения. В составе корональной части конодонтовых элементов выделяется четыре типа твердых тканей, отличающихся по соотношению минеральной и белковой составляющей, а также степени упорядоченности и размеру кристаллитов фторапатита.

Для конодонтовых элементов был характерен прерывистый рост [1]. Во всех типах тканей этапам роста отвечают ламеллы — слойки, состоящие из различных по строению композитов фторапатита и коллагеноподобного белка.

Благодаря аккреционному росту (добавление последующей ламеллы поверх предыдущей) в каждом элементе оказываются зафиксированы все онтогенетические стадии. Низкая проницаемость вещества конодонтовых элементов для внешних растворов обеспечивает сохранение не только структурно-текстурных характеристик твёрдых тканей, но и их первичного состава, включая состав органической матрицы.

Согласно разработанной модели одному периоду роста соответствует пара ламелл на поверхности элемента, при этом внешняя ламелла в каждой паре состоит из ламеллярной ткани, а внутренняя может быть сложена ламеллярной, параламеллярной, или альбидной тканью. Во внутренних частях элемента, благодаря резорбции, сохраняются только внутренние ламеллы каждой пары.

Изучение полированных срезов позднедевонских конодонтовых элементов проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA с энергодисперсионным спектрометром VEGA 3LMN, INCA ENERGY 450, Tescan (ИГ КомиНЦ УрО РАН, аналитик С. С. Шевчук). Были получены изображения в отраженных электронах (BSE) и сняты энергодисперсионные спектры с участков, отвечающих основным типам твердых тканей. Кроме повторения уже известной информации о составе минеральной компоненты твердых тканей (фторапатит с атомным соотношением Ca/P = = 1,60-1,65) были получены данные о пространственном распределении стронция в апатите раз-



Изображение части среза конодонтового элемента (СЭМ, BSE-детектор). Светлые полосы, разделяющие ламеллы, отвечают повышенным содержаниям Sr. Обозначения: al — альбидная ткань; lm — ламеллярная ткань

личных тканей. В среднем содержания стронция очень незначительны и варьируют от 0,2 до 0,7 % в параламеллярной ткани, от 0,1 до 0,4 % в ламеллярной ткани, в альбидной ткани стронций практически отсутствует (0—0,1 %). В ламеллярной и параламеллярной тканях отмечается ритмичное чередование повышенных и пониженных содержаний стронция, отвечающее ламеллам (толщина около 2 мкм) и наблюдаемое на BSE-изображениях (см. рисунок). Повышенные концентрации стронция отмечаются на границе ламелл и захватывают внешнюю часть каждой ламеллы на глубину менее 1 мкм. Вероятно, их формирование отвечает периодам резорбции, предшествовавшим формированию новой ламеллы.

Литература

1. Bengtson S. The structure of some Middle Cambrian conodonts, and the early evolution of conodont structure and function // Lethaia, 1976. 9. P. 185–206.

Первые находки фосфоритов в ассельско-сакмарских отложениях Косью-Роговской впадины

Н.С.Инкина

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

Конкреции в осадочных образованиях важны как индикаторы для палеогеографических реконструкций, как маркирующие горизонты для корреляции удаленных разрезов и собственно как полезные ископаемые [1, 2].

Конкреции фосфоритов встречены в сезымской свите, вскрытой на правобережье р. Воркута карьером «Цементнозаводской» Воркутинского района. Это единственный разрез (видимой мощностью около 24 м), где в основании сезымской свиты наблюдается мощная, около 9 м, пачка тонкопереслаивающихся силицитов, кремнистых известняков и микстолитов (алевро-глинисто-кремнистые породы). Конкреции обнаружены в одном из слоев микстолитов.

Конкреции темно-серого цвета, округлой и уплощенно-округлой формы, размером 3—5 см неравномерно распределены по слою мощностью 0.2 м. В некоторых из них наблюдается скорлуповатая отдельность, обусловленная зональным строением конкреции. Для изучения конкреций использовались оптико-микроскопический метод, химический силикатный и рентген-структурный анализы, ИК-спектроскопия и данные микрозондового анализа.

Породообразующими в конкрециях являются фосфатный минерал, кальцит и кварц. Акцессорные минералы представлены алюмосиликатами и сульфидами железа. Наблюдаются многочисленные остатки перекристализованных радиолярий и единичные спикулы губок. Граница конкреции и вмещающей породы резкая. На поверхности конкреции под электронным микроскопом видны микрокарманы с вмещающей породой.

Фосфатный минерал в проходящем свете имеет коричневато-желтоватый цвет, колломорфную и почковидную структуру (рис. 1). Его распределение неравомерное. На одних участках он наблюдается в виде отдельных глобул с концентрической зональностью и радиально-лучистым строением, на других в виде их агрегатов, а также выполняет стенки радиолярий. Зональное строение фосфатного минерала, возможно, обусловлено различным содержанием органического вещества, т. к. по данным электронного микроскопа состав этих зон одинаковый. Часто в центре фосфатного участка отмечаются скопления алюмосиликатов и единичных зерен кварца. Наличие дублетной полосы поглощения в области 1400-1500 см⁻¹, полученной ИК спектроскопией, указывает на присутствие аниона CO_3^{2-} в структуре фосфата, что дает нам основания диагностировать этот минерал как карбонатфторапатит (рис. 2). По данным химического анализа содержание Р₂О₅ около 22 %. Согласно нормативному пересчету, на долю карбонатфторапатита приходится 49-50 %.

Большая часть межфосфатного порового пространства выполнено крупнокристаллическим кальцитом часто с характерными двойниками. Также он встречается в виде отдельных зерен в фосфатных участках и иногда занимает внутреннюю часть фосфоритизированных радиолярий. Некоторые фосфориты сильно пористые, вероятно, за счет современного растворения карбонатной



Рис. 1. Колломорфная и почковидная структура карбонатфторапатита (изображение в упругоотраженных электронах): 1 — кварц, 2 — кальцит, 3 — пиритизированная спикула губки, 4 — алюмосиликаты
компоненты. Содержание кальцита по нормативному пересчету составляет 25 %.

Кварц распространяется подобно кальциту. Обычно он образует агрегаты, выполняющие поровые участки между фосфатным образованиями, стенки радиолярий, а также внутреннее пространство фосфатизированных органических остатков. На долю кварца приходится 20 %.

Как уже было отмечено выше, алюмосиликаты встречены в центральной части фосфатных участков. Ранее, исследования глинистой компоненты вмещающих отложений показали, что для всех типов сезымских пород определена хлоритиллитовая ассоциация [3]. Данные микрозондового анализа, также подтвердили, что в конкрециях наиболее распространенным среди глинистых минералов является иллит, и в меньшей степени хлорит. Такое распространение и состав, могут указывать, на то, что участки, сложенные алюмосиликатами, являются остатками вмещающей породы. Содержание глинистых минералов составляет 3—4 %.

Сульфиды железа в большей части представлены пиритом, но встречены единичные образования пирротина, выполняющего спикулы губок. Следует отметить, что пирротиновые спикулы окаймлены более темной зоной представленной гидроксидом железа, образование которой, вероятно, можно связать с современными процессами выветривания. Пирит встречен в виде фрамбоидов и в виде агрегатов неправильной формы. Они распространены как включения в карбонатфторапатите, в кальците, а также выполняют стенки радиолярий и спикул губок. На долю сульфидов железа приходится около 2—3 %.

На основании изучения строения конкреции, можно предположить, что первоначально шло образование карбонатфторапатита, замещающего участки с довольно обильными скоплениями радиолярий. Важно заметить, что во вмещающих микстолитах этих органических остатков не наблюдается. После образования фосфатного минерала большая часть порового пространства была выполнено кальцитом. Вероятно, позднее шло выпадение из растворов кремнезема. Его источником были органические остатки радиолярий и спикул губок. Следует отметить, что в конкрециях большая часть органических остатков фосфатизирована, но встречены радиолярии, в которых стенки еще частично выполены кремнеземом. Сульфиды железа, судя по характеру их распространения, образовывались на протяжении всего времени формирования конкреций, которое, вероятнее всего, проходило в восстановительных условиях. Согласно порядку образования минералов, можно говорить о смене щелочной среды на более кислую.

Фосфоритовые конкреции в сезымской свите обнаружены впервые. В ассельско-сакмарских отложениях севера Урала фосфатоносные горизонты известны лишь в кечьпельской свите Лемвинской структурно-формационной зоны [4]. Схожие отложения описаны на южном Урале в разрезе «Красноусольский». Здесь фосфоритовые конкреции встречены в отложениях от касимовского до ассельского возраста, и, также, в основа-



Рис. 2. Сопоставление ИК-спектров фосфоритов сезымской свиты с фторапатитом Хибинского месторождения (*верхний спектр*): средний спектр — выщелоченная фосфоритовая конкреция, нижний спектр — неизмененная фосфоритовая конкреция

нии разреза выделена кремнисто-глинисто-карбонатная пачка, охватывающая интервал от мячковского горизонта среднего карбона до касимовского яруса [5].

Малое содержание фосфоритовых конкреций во вмещающих породах, не дают основания говорить об их практическом значении, но они могут быть интересны как маркирующие горизонты.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН № 15-18-5-47.

Литература

1. Македонов А. В., Зарицкий П. В. Конкрецеобразование и стадийность литогенеза // Конкреции и конкрецилнный анализ. «Наука», 1977. С. 5—18.

2. Македонов А. В., Зарицкий П. В. Значение конкреций для фациального и формационного анализа, корреляции осадочных толщ и поисков месторождений полезных ископаемых // Конкреции и конкрецилнный анализ. «Наука», 1977. С. 18—33.

3. Инкина Н. С., Симакова Ю. С., Салдин В. А. Глинистые минералы сезымской свиты нижней перми Косью-Роговской впадины. // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: материалы 23-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 162—167.

4. Салдин В. А. Фосфатоносность верхнепалеозойских отложений Лемвинской зоныУрала// Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории земли: Мат-лы 5-го литол. совещ. Екатеринбург, 2008. С. 238—241.

5. Чувашов Б. И., Яковлева Л. П. Позднепалеозойский Южноуральский фосфоритоносный бассейн (история развития, основные типы фосфатопроявлений, их связь с фациями, петрография и геохимия фосфоритов). Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. 160 с.

Наноструктура биогенного кальцита в гирогонитах харовых водорослей

В. И. Каткова, Т. П. Митюшева ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар katkova@geo.komisc.ru; mityusheva@geo.komisc.ru

Ископаемые остатки харовых водорослей, главным образом, минерализованные гирогониты (вместилища яйцеклеток) встречаются в породах, начиная с силура до антропогена [1], и используются для установления видовой принадлежности водорослей и обстановок осадконакопления при палеолимнологических реконструкциях.

Объектом исследования послужили образцы гирогонитов из донных отложений оз. Черманты (Тиман). Цель данной работы — охарактеризовать состав и структурную организацию кальцита гирогонитов харовых водорослей *Chara intermedia* А. Braun. Исследования современных гирогонитов проведены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН методами СЭМ (JSM 6400 JEOL и JSM 6400 JEOL, VEGA3 TESCAN) и микрозондового анализа (аналитики В. Н. Филиппов и С. С. Шевчук).

Исследования показали, что гирогониты белого цвета имеют эллипсоидные формы, длина, которых равняется 660—700 мкм (исключая остатки коронки), а ширина на экваторе — 450 мкм (см. рисунок, а). Внутренние полости в гирогонитах, как правило, не заполнены осадком. На РЭМ-изображениях визуализируется двухслойность «футляра» органа плодоношения харофитов, а именно: наружняя (минерализованная) и внутренняя (органическая) оболочки. Ранее [1] установлено, что минерализация гирогонитов начинается с момента оплодотворения благодаря спиральным клеткам, исчезающим с карбонатизацией. Органическая оболочка имеет коричневую или черную окраску и скульптуру, аналогичную минеральной кальцитовой скорлупке. На минерализованной внешней поверхности оболочки различаются выпуклые партекальцины (кальцитовые спирали) до 10 витков шириной 60-90 мкм, образующие в области соединения спиральные ребра с узким желобком по центру (см. рисунок, а). Кальцитизированные спирали легко отделяются друг от друга. Морфология поверхности партекальцин характеризуется бугристостью за счет сложной орнаментации (выступающие валики, бугорки). Химический состав оболочек определялся микрозондовым методом. Согласно полученным данным содержание CaO в наружном слое составляет 45—50 мас. %, SO₃—2—4 мас. %, а в качестве примесных элементов зафиксированы стронций, цинк и медь. Состав минерализованных гирогонитов близок донным отложениям (CaO 49—50 мас. %), и кальцитовым инкрустациям харофитов оз. Черманты (CaO 29-39 мас. %).

Анализ СЭМ-изображений показал, что минеральная и органическая составляющие оболочек гирогонита имеют иерархическую организацию (см. рисунок, б).



Гирогонит. Общий вид: 1 — партекальцины; 2 — спиральные ребра (а); структурная организация внешней поверхности кальцитизированного партекальцина (б)

В партекальцинах можно выделить три минерализованные зоны (субсистемы), различающиеся упорядоченностью наночастиц (нанокристаллов). Во всех субсистемах образования кальцита имеют блочное строение. Блоки различаются между собой размерами, обликом и ориентацией наноиндивидов. На наружной поверхности нередко визуализируются микрокристаллы новообразованного кальцита ромбоэдрического облика. В средней зоне на РЭМ-изображениях просматриваются столбчатые кристаллы высотой 2 мкм. Внутренняя поверхность скорлупки, на наш взгляд, видоизменена в результате процессов перекристаллизации. В структуре этой зоны визуализируются чешуйчатые и глобулоподобные кристаллы, сохраняющие определенную регулярность.

На микроснимках органическая оболочка имеет ячеистую структуру и представлена глобулоподобными наночастицами размером 200 нм, формирующими псевдоглобулярные агрегаты. Под электронным микроскопом в режиме отраженных электронов визуализируется неоднородность минерализации наноглобул. Концентрация кальция в агрегатах колеблется от 5 до 13 мас. %. В составе органической оболочки обнаружены следовые содержания S, Cu, Zn и Fe.

Таким образом, исследования особенностей структуры и состава современных гирогонитов харовых водорослей показали иерархию строения кальцитовой оболочки. Наружная скорлупка гирогонита представлена кальцитом нанокомпозитной структуры, а внутренняя — Са-содержащим органическим природным нанокомпозитом.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-18-5-5.

Литература

1. Маслов В. П. Введение в изучение ископаемых харовых водорослей. Тр. геол. ин-та. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып. 82. 104 с.

Систематика и кристаллохимия органических минералов и их синтетических аналогов

Е. Н. Котельникова

СПбГУ, Санкт-Петербург; kotelnikova.45@mail.ru

Со времени избавления от виталистических идей*, казалось бы, исчезли основания для проведения границы между органическими и неорганическими веществами. Однако граница не была устранена благодаря тому, что органическим соединениям (природным и синтетическим) присущи кристаллохимические признаки, принципиально отличающие их от неорганических соединений. Обусловлено это тем, что, как правило, структурными единицами неорганического

^{*} Сторонники этого учения, вслед за И. Берцелиусом, объясняли образование органических веществ действием «жизненной силы» (от лат. vis vitalis — жизненная сила), присущей исключительно живым организмам.

кристалла являются атомы, а структурными единицами органического кристалла — молекулы. Если атом может быть описан с помощью шара определенного радиуса, то для описания молекулы, помимо ее размера, рассматривают такие взаимосвязанные характеристики, как форма и симметрия молекулы.

К числу истинно органических веществ (или гомомолекулярных соединений), состоящих из химически одинаковых молекул, принято относить вещества, содержащие элементы: С, Н, В, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, F, Cl, Br и I. Однако в Кембриджской базе структурных данных (CSD) содержатся сведения и о гетеромолекулярных кристаллических веществах (кристаллогидратах, кристаллосольватах, клатратах), металлоорганических веществах, солях органических кислот, координационных соединениях с органическими лигандами. Такая же ситуация сложилась и при выделении минеральных видов среди органических веществ. Если условие гомомолекулярности распространить на органические минералы, то среди них окажется лишь 18 «истинных» минералов вместо 46 известных.

Предложена *систематика* органических минералов. В основном в ней сохранены принципы, заложенные в систематике Х. Штрунца и Н. Х. Никеля [1]. Изменения подразумевают: (1) более точную и более дробную рубрикацию минералов, (2) уточненное размещение по рубрикам некоторых минералов, (3) включение в систематику девяти новых минералов, (4) уточненные названия минералов, согласно словарю [2], (5) заимствованное название одной из рубрик (окси- и нитроорганические соединения) из учебника [3].

Органическое вещество присутствует в осадочных породах часто в рассеянном виде и представляет собой дисперсные механические и/или изоморфные и/или полиморфные смеси кристаллических и/или ротационно-кристаллических и/ или аморфных веществ. Все это создает трудности для идентификации природного органического вещества и, соответственно, позволяет считать оправданным использование синтетических аналогов для получения представлений о кристаллохимии органических минералов и ряде органических веществ, не получивших пока статус минерального вида. Это вполне допустимо, если иметь в виду, что важнейшие кристаллохимические характеристики в равной мере присущи, как синтетическим, так и природным органическим веществам.

Различия заключаются не в их кристаллохимии, а в том, что в случае природных органических веществ, в отличие от синтетических, распространение и проявление ряда характеристик носит избирательный характер. В условиях рукотворного синтеза в принципе могут быть получены любые изомеры и полиморфные модификации какоголибо вещества из числа возможных, равные количества четных и нечетных гомологов, левых и правых энантиомеров. На примере ряда органических веществ показано, что в природных условиях, как правило, формируются только некоторые изомеры и некоторые полиморфные модификации из числа возможных, соединения с неодинаковым соотношением четных и нечетных гомологов, левых и правых энантиомеров [4, 5 и др.]. По этой причине следует соблюдать осторожность при использовании синтетических аналогов для диагностики органических минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проект 16-05-00837) и мероприятия № 2 СПбГУ (шифр 3.38.243.2015) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования» и «Геомодель».

Литература

1. Strunz H., Nickel E. H. Strunz Mineralogical Tables: Chemical-Structural Mineral Classification System. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlag-Buchh. 2001. Ed. IX. 870 p.

2. Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. СПб: СПбГУ. 2008. 556 с.

3. Булах А. Г., Кривовичев В. Г., Золотарев А. А. (старш). Общая минералогия. 4-е изд. М: Академия. 2008. 416 с.

4. Trushkina Y. M., Kotelnikova E. N. Morphotropism, polymorphism and behavior on heating of odd monocarboxylic acids $C_nH_{2n}O_2$ in the homologous series n = 11-21 // Journ. of Structural Chemistry. 55. No 7. 2014. P. 1260–1267.

5. Taratin N., Lorenz H., Binev D., Seidel-Morgenstern A., Kotelnikova E. Solubility Equilibria and Crystallographic Characterization of the L-Threonine/L-*allo*-Threonine System, Part 2. Crystal Growth & Design. 2015. 15. P. 137–144.

Образование биогенного карбоната в озерных отложениях юга Западной Сибири

Г. А. Леонова, А. Е. Мальцев, В. А. Бобров ИГМ СО РАН, Новосибирск; leonova@igm.nsc.ru

Карбонатные породы различного генезиса подразделяются на три основные группы: хемогенные (или биохемогенные), органогенные (биогенные) и обломочные [1]. Основной минералогической формой карбонатов в составе озерных отложений гумидной зоны является, главным образом, кальцит — CaCO₃ [2]. Карбонаты изученных нами донных отложений озер юга Западной Сибири (Минзелинское, Большие Тороки, Иткуль) представлены кальцитом с разной степенью магнезиальности и примесью различных элементов (Sr, Mn, Fe) и арагонитом, который характерен для осадков, содержащих биогенный (раковинный) карбонат [3]. Внутриводоемные условия контролируют аутигенное образование и сохранность в донных отложениях биогенного карбоната. В минеральном составе растений исследованных озер содержание кальция варьирует в пределах 0.6—2.9 % при средней зольности растений 12.7 % (6.0—18.2 %). Повышенной способностью к его накоплению обладает погруженный макрофит гидрилла мутовчатая — 2.9 % и нитчатая водоросль кладофора сборная — 2.8 %. На основе литературных данных по первичной продукции [4] нами рассчитаны вклады Са в озерные отложения в составе биогенного карбоната: в оз. Минзелинское в составе макрофи-



А, Б — гидрилла мутовчатая (*Hydrilla verticillata*) из оз. Минзелинское с корками сложного по составу Mg-карбоната (Ca_{0.72} Mg_{0.26} Sr_{0.02})[CO₃], белые пятна — низко Mg-карбонат состава (Ca_{0.85} Sr_{0.12} Mg_{0.03})[CO₃]; В, Г — уруть сибирская (*Myriophyllum sibiricum*) из оз. Большие Тороки, на снимке видны расположенные между клеточных стенок кристаллы кальцита. Снимок СЭМ (TESCAN MIRA 3 LMU)

тов — 13.2 мг/см²/год, воздушно-водных растений — 8.2 мг/см²/год, в оз. Большие Тороки в составе макрофитов — 7.8 мг/см²/год, воздушно-водных растений — 18.3 мг/см²/год.

По классификации [5] существует три принципиально различных типа кальцификации у растений: 1) внеклеточная и межклеточная кальцификация; 2) кальцификация клеточных стенок; 3) внутриклеточная кальцификация. В озерах Минзелинское и Большие Тороки по данным сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) выявлен первый тип кальцификации. В оз. Минзелинское у гидриллы мутовчатой кристаллы кальцита образуются снаружи от клеточных стенок, формируя на поверхности макрофита карбонатные корки, покрывающие «панцирем» растительный субстрат (см. рисунок, А). По своему составу карбонатная корка неоднородна: темные области представлены Mg-кальцитом, а светлые — низко Мд-кальцитом с повышенным содержанием Sr (см. рисунок, Б).

В оз. Большие Тороки у макрофита урути сибирской по данным СЭМ выявлена межклеточная кальцификация (см. рисунок, В). Агрегаты кальцита отлагаются внутри органического матрикса макрофита в межклеточном пространстве по определённым направлениям в виде одноразмерных (10 мкм) сферолитов, которые имеют вполне определенную ориентацию относительно поверхности клеток (см. рисунок, Г). Форма и размеры агрегатов свидетельствуют об одновременном их зарождении и быстром росте. Кальцит содержит незначительную (менее 1 мас. %) примесь Mg и Sr.

Литература

1. Гмид Л. П. Литологические аспекты изучения карбонатных пород-коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. № 1. С. 6–23.

2. Лукашев К. И., Ковалев, В. А., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А., Генералова В. А. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск: Наука и техника, 1971. 284 с.

3. Мальцев А. Е., Лазарева Е. В., Леонова Г. А., Бобров В. А., Мирошниченко Л. В. Минеральный состав и геохимия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское (Новосибирская область) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. № 3с. Ч. 2. С. 118—122.

4. Зарубина Е. Ю. Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры и образования. 2013. № 5 (42). С. 441—444.

5. Borowitzka M. A. Morphological and cytological aspects of algal calcification // Int. Rev. Cytol. 1982. V. 74. P. 127–162.

Пещерный жемчуг и проблема его образования

Л. В. Леонова¹, А. А. Галеев², О. Я. Червяцова³, Л. Ю. Кузьмина⁴, А. С. Рябова⁴

 ¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН; *lvleonova@yandex.ru* ² Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета; *akhmet.galeev@kpfu.ru* ³ ΦΓБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш»; *kittary@yandex.ru* ⁴ Уфимский институт биологии РАН, Уфа; *ljkuz@anrb.ru*

Пещерный жемчуг [3] — это кальцитовые, реже арагонитовые [1] образования размерами от долей миллиметров до нескольких сантиметров, образующиеся в специфичных условиях карстовых и техногенных полостей в карбонатных породах. Преобладает овальная форма жемчужин и сферическая, реже встречается полиэдрическая, также они могут срастаться в гроздьевидные агрегаты. Поверхность шероховатая или гладкая. Цвет белый, серый, бледно-желтый, голубовато-серый, оранжевый и даже зеленый. Для них характерно концентрически-скорлуповатое и радиально-волокнистое строение, наличие ядра, сложенного обломками пород, минералов или органическими остатками. Кристаллические слойки могут чередоваться с тонкими прослоями пелитоморфного кальцита [5]. Принято считать, что пещерные жемчужины образуются хемогенным осаждением кар-

боната кальция из раствора на обломочном материале при постоянной водной турбулентности.

Действительно, их находят в воронкообразных углублениях пола пещер под устойчивой капелью или в гурах (каскадом расположенных кальцитовых плотинках), под капающими со свода каплями или в зоне стока воды из подземных озёр. В пещере Бука-дель-Ка-циатор (Италия) в одной песчаной насыпи их насчитывалось больше тысячи [4]. Однако не все пещеры могут похвастаться своими жемчугами даже при наличии условий для образования (постоянная капель, углубления или гуры и т. д.). Возможно проблема связана с не хемогенным отложением кальцита.

Моделью, альтернативной хемогенному образованию пещерного жемчуга, может быть микробиальная (биохемогенная). Для жизнедеятельности бактериальных сообществ не нужен солнечный



Образец пещерного жемчуга, исследуемого методом ЭПР: а — фото штуфа; б — спектр ЭПР исходного образца. Линией показан сигнал Rc-org типичный для гумусовых кислот, на который наложились линии сигналов микрокристаллического кальцита. PO₂⁰ — радиационный фосфорный центр (дефект структуры кальцита); в — сигнал органического углерода (Rc-org), появившийся на спектре ЭПР после лабораторного прогрева проб до 600° С

свет, но необходимо стабильное наличие воды и питательных веществ: так может в пещерах, где не образуется жемчуг, отсутствуют компоненты, необходимые для жизнедеятельности кальцит-отлагающих бактерий?

Для изучения пещерного жемчуга (см. рисунок, а) (Таджикистан) мы использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (ПС100.Х с рабочей частотой 9.272 ГГц) Этот метод хорошо зарекомендовал себя при выявлении остатков рассеянных ископаемых органических веществ (Rc-org), захороненных в минеральных матрицах осадочных образований, особенно карбонатных [2]. Полученные результаты показали, что на спектрах ЭПР исходных проб (см. рисунок, б) наблюдается широкая линия, типичная для не захороненных остатков органических веществ (например, гумусовых кислот). Также здесь присутствует радиационный центр PO₂⁰. После прогрева проб в лаборатории до 600 °C, появляются сигналы органического углерода (Rc-org) (см. рисунок, в), типичные для остатков ископаемого захороненного органического вещества животного (включая бактериальное) происхождение. Наличие этих сигналов указывает на то, что отложение кальцита в жемчужинах сопровождалось довольно высокой биологической активностью.

Кроме того, в статье Б. Сребродольского [5] приводятся результаты изучения пещерного жемчуга методом изотопного анализа по углероду, проведённого Р. И. Стащишиным (Львовский университет) и отмечается участие в формировании кальцитовых новообразований углекислоты с легким изотопным составом углерода. Однако интерпретация этих данных связывается с химическим и органическим разложением органического вещества в почвенном слое, а не с деятельностью бактерий в самой пещере.

В настоящее время нами проводится ряд экспериментов, направленных на получение и изучение бактериальных карбонатов в лабораторных условиях. В качестве биозатравок используются природные микробиальные сообщества, взятые со средой обитания из различных геоэкосистем пещеры Шульган-Таш. Экспериментально доказано, что бактерии, способные отлагать кальцит, многочисленны и разнообразны. Функционируют они как в сообществе, так и в изолятах. Кроме того, находка в заозерной части пещеры многочисленных бактериальных матов, выстилающих гуры, также подтверждает нашу гипотезу бактериального происхождения пещерного жемчуга.

Литература

1. Зарицкий П. В., Кит В. Н., Нестерова Л. Л. Пещерный жемчуг в угольной шахте «Торез» (Польша) // Вестн. Харьк. ун-та, 1979, № 184, вып. 10. С. 13–15.

2. Муравьёв Ф. А. Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов РТ. Автореферат на соиск. уч. степ. к. г-м н. Казань. 2007. 24 с.

3. Тимофеев Д. А., Дублянский В. Н, Кикнадзе Т. З. Терминология карста. М: Наука, 1991. 259 с.

4. Forti P., Pasini G. Calcareous cave pearls with gypsum nuclei: An example of dissolution-precipitation equilibrium for the system calcite-gypsum.- In: Proc. 7th Intern. Speleol. Congr. Sheffield, 1977, P. 196–199

5. Сребродольский Б. Жемчуг. http://profilib.com/ chtenie/155663/boris-srebrodolskiy-zhemchug-29.php

Бактериальные железосодержащие фазы железомарганцевых конкреций Мирового океана

Г. Н. Лысюк, А. Ю. Лысюк

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; cryst@geo.komisc.ru

Оксиды марганца являются одними из наиболее распространенных и важных в практическом значении объектов, в образовании и трансформации которых активную роль играют микроорганизмы. В агрегатах марганца довольно часто наблюдается совместное присутствие как хорошо окристаллизованных разновидностей, так и тонкодисперсных фаз с крайне низкой степенью упорядоченности. Объектами наших исследований были рудные наноразмерные фазы пелагических железомарганцевых конкреций Тихого океана и шельфовые конкреции Балтийского моря.

Бактерии играют существенную роль в образовании основных минералов конкреций. По данным Чухрова Ф. В. с соавторами [1] образование вернадита возможно лишь при быстром окислении Mn²⁺ до Mn⁴⁺. Абиогенное окисление атмосферным кислородом воды, которое протекает очень медленно, не приводит к возникновению вернадита. Его выделение становится возможным лишь в результате каталитического окисления Mn²⁺ до Mn⁴⁺ бактериями. Вернадит может образовываться и путем структурной трансформации тодорокита при участии микроорганизмов. Экспериментально такое замещение было осуществлено Г. А. Дубининой с использованием марганецокисляющего микроорганизма Metallogenium [2]. 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 100мл 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 убедительно 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.

Роль бактерий в образовании минералов рассматривалась в работах с применением экспериментов по бактериальному осаждению [3, 4].

Для тонкодисперсных оксидов марганца (асболан, тодорокит, бузерит, бернессит, вернадит и др.) характерны процессы фазовых трансформаций, как при росте в природных условиях, так и при экспериментальных исследованиях. Довольно часто наблюдаются структурные трансформации между оксидами марганца различных структурных типов. Примером служит замещение тодорокита, относящегося к туннельному структурному типу, вернадитом (слоистый структурный тип) в океанических железо-марганцевых 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 [5].

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; Fe₂O₃ – 6.23; MgO – 8.67; Al₂O₃ – 5.05; SiO₂ – 4.45; NiO – 3.63; Na₂O – 2.30; CuO – 2.19; CaO – 1.31; K₂O – 0.68.

Проведенные нами электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций. Эти биопленки сложены бактериями веретенообразных, палочковидных, кокковидных форм и нитчатыми чехлами бактерий. Состав бактериальной массы составляет (в %): MnO — 28.34; Fe₂O₃ — 17.14; $SiO_2 - 7.11$; CaO - 2.41; TiO₂ - 1.90; Na₂O - 1.74; Al₂O₃ - 1.73; MgO - 1.30; P₂O₅ - 1.25; SO₃ - 1.25; СоО — 0.68; NiO — 0.53; K₂O — 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.

тора в процессе формирования железомарганце-

вых конкреций свидетельствуют многочисленные

находки тонкодисперсных самородных металлов.

Сульфидные минералы в конкрециях (пирит,

халькопирит, пирротин, троилит, ковеллин, бор-

нит) обычно ассоциируют с органическими остат-

ками и формируются в результате возникновения

восстановительных микроочагов, обусловленных

бактериальной деятельностью. С биохимически-

ми процессами преобразования органического ве-

щества связывается и наличие минералов никеля

в конкрециях (тэнит, бунзенит, никелин, виола-

генного фактора в процессах формирования тонкодис-

персных слоистых силикатов и руд» программы УрО

Работа выполнена в рамках проекта «Роль био-

О существенном влиянии биогенного фак-

Литература

1. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С., Сивцов А. В., Березовская В. В. О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 5—19.

2. Дубинина Г. А. Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1976. 46. С. 575—592.

3. Леонова Л. В., Симакова Ю. С., Кузьмина Л. Ю., Рябова А. С., Борич С. Э., Главатских С. П., Червяцова О. Я. Современные конкреции: Минералогическое исследование и экспериментальный подход. Часть 1. Песчаниковые обособления с бактериальным карбонатным цементом (П. Волна, Краснодарский Край) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2015. № 9. С. 11—17.

4. Леонова Л. В., Кузьмина Л. Ю., Рябова А. С., Симакова Ю. С., Главатских С. П., Червяцова О. Я. Современные конкреции: Минералогическое исследование и экспериментальный подход. Часть 2. Эксперименты по осаждению карбонатов с помощью бактериальных сообществ // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2015. № 10. С. 45—51.

5. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Результаты минералого-геохимических исследований остатков позвоночных и необычная микроминерализация из девонских карбонатных отложений на Южном Тимане

Т. В. Майдль, П. А. Безносов, И. В. Смолева, В. И. Силаев ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *maydl@geo.komisc.ru*

Появление в конце девонского периода первых тетрапод считается одним из ключевых момен-ТОВ В ЭВОЛЮЦИИ ПОЗВОНОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ, ПОЗВОЛИВшее им впоследствии выйти на сушу. Остатки одного из древнейших представителей этой группы не так давно были обнаружены на Южном Тимане в отложениях сосногорской свиты. Для выяснения причин появления и особенностей ранних этапов развития этой ветви наземных позвоночных необходимо получение палеоэкологической информации о среде их обитания. Изучение вещественного состава костных остатков может поспособствовать пониманию пищевых связей внутри сообщества, обитавшего в сосногорское время на Южном Тимане. Нами получены первые данные минералого-геохимических исследований фоссилизированных остатков некоторых представителей этого сообщества.

Палеогеографическая и геологическая ситуация. Отложения сосногорской свиты формировались в условиях опресненной мелководной лагуны, ограниченной с востока выведенным на поверхность массивом позднефранского барьерного рифа. Связь лагуны с открытой частью бассейна была непостоянной, с падением уровня моря лагуны превращались в изолированные водоемы озерного типа, а в периоды морских трансгрессий вследствие штормовых нагонов соленых вод их связь с открытым морским бассейном возобновлялась. На опресненный или солоноватый характер вод указывает развитие в рассматриваемом бассейне харовых водорослей, активно способствовавших карбонатной седиментации. Обильные остатки позвоночных и сопутствующая им микроминерализация приурочены к слою светлого желтовато-серого доломитистого известняка, характеризующегося органогенной структурой. В палеонтологической литературе он широко известен под названием «рыбный доломит». Изотопные коэффициенты для породообразующих карбонатов и валовое содержание стронция составляют (в скобках приведены данные по всей сосногорской свите): $\delta^{13}C_{PDB} = -1.3...1.2 \% (-4.5...2.5 \%); \delta^{18}O_{SMOW} =$ 23-25 ‰ (22-29 ‰); Sr = 400-520 г/т (240-1010 г/т). Все приведенные характеристики аттестуют «рыбный доломит» как литифицированные морские седиментолиты, образовавшиеся в условиях несколько опресненных вод.

рит).

PAH 15-18-5-49.



1 — *Bothriolepis jeremejevi* Rohon, левая заднее-боковая брюшная пластина; р. Ижма, обн. 20 («рыбный доломит»), сосногорская свита, верхний девон; 2 — *Holoptychius* sp., правая горловая кость; там же; 3 — реконструкция внешнего вида *Bothriolepis*, из: Bechard et al., 2014; 4 — реконструкция внешнего вида *Holoptychius*, из: Cloutier, Schultze, 1996. Масштаб: 1, 2 — 2 см; 3, 4 — 20 см

Микроминерализации, выявленные в «рыбном доломите», представлены уникальными поликомпонентными карбонатными твердыми растворами, очень редко встречающимися в природе и всегда обусловленными специфическими условиями минералообразования. В данном случае их появление мы объясняем действием бактериального фактора на стадии раннего диагенеза. К настоящему времени нами обнаружены два типа такого рода минерализаций — карбонатные твердые растворы системы MnCO₃-CaCO₃-FeCO₃-CoCO₃-NiCO₃-MgCO₃ и MnCO₃-CuCO₃-CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃. В последнем случае карбонат рассчитывается на стехиометрию (Mn,Ca,Mg,Fe)₂Cu[CO₃]₃.

Остатки позвоночных из слоя «рыбного доломтита» имеют хорошую сохранность с низкой степенью корразии, но при этом довольно часто фрагментированы. Среди них преобладают пластины панциря антиарха Bothriolepis jeremejevi Rohon, coставляя более 90 % всех макроостатков. Эти бентосоядные пластинокожие рыбы, очевидно, составляли основу рациона хищных поролепиформных саркоптеригий Holoptychius sp. и Duffichthys sp. Кроме того, в сообществе присутствовали двоякодышащие рыбы cf. Jarvikia sp. и Rhinodipteridae gen. indet., а также упомянутый выше еще неописанный примитивный тетрапод. Для исследования были использованы крупные фрагменты пластин туловищного панциря антиарха *В. jeremejevi* и покровных костей черепа саркоптеригий Holoptychius и cf. Jarvikia. По составу исследованные остатки фосфатные (мас. %): антиарх — SiO_2 2.10, Al_2O_3 0.57, Fe₂O₃0.69, Y₂O₃0.08, CaO 56.93, SrO 0.33, Na₂O 0.74, K₂O 0.20, P₂O₅ 37.25, SO₃ 1.11; саркоптеригии — SiO₂ 0.79–4.81, Al₂O₃ 0.27–1.23, Fe₂O₃ 1.01–1.05, Y₂O₃ 0-0.03, MgO 0-1.92, CaO 51.94-61.68, SrO

0.32–0.36, Na₂O 0.56–0.59, K₂O 0.10–0.41, P₂O₅ 32.60–38.46, SO₃ 0.74–1.19. Фосфатная доля в фоссилиях антиарха достигает 95 мол. %, а для саркоптеригий колеблется от 90 до 94 мол. %.

По рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим данным фосфатное вещество в исследованных остатках представлено карбонатапатитом В-типа, состав которого, определенный рентгеноспектральным микрозондовым методом, может быть охарактеризован следующей эмпирической формулой — Ca₁₀[($P_{4.75}$ —_{5.08}S_{0-0.23}C_{0.77-1.15}O₂₄](Cl_{0-0.19} (OH)_{0.75-1.82})_{0.85-1.92}. Изотопным исследованиям были подвергнуты выделенные из костных остатков биоапатит и органическое вещество, предположительно являющееся остатками коллагена. Выход последнего не превысил 1.5 %. Полученные для CO₃ в биоапатите данные (‰) — δ^{13} C_{PDB} = — 10.2....–9.1; $\delta^{18}O_{SMOW} = 16.5...17.3$ — оказались очень близкими к аналогичным данным, полученным нами для костного детрита неоплейстоценовых мегамлекопитающих. В целом они свидетельствуют об обитании исследованных представителей сообщества позвоночных сосногорской свиты в условиях сильно опресненных вод. Органическое вещество из остатков девонских рыб оказалось изотопно более неоднородным: для антиарха *B. jeremejevi* δ¹³C_{PDB} = -20.42...-20.14 ‰; для саркоптеригий *Holoptychius* и cf. Jarvikia $\delta^{13}C_{PDB} = -$ 16.49-7.42 % ... Данные по азоту для исследованных костных остатков пока не получены из-за очень низкого в них содержания органического вещества. Следует подчеркнуть, что приведенные для возможного коллагена из остатков девонских позвоночных изотопные данные сильно отличаются от таковых у современных пресноводных и морских рыб.

Минералогические особенности фораминифер *Pseudolamarckina* spp. из сланценосных отложений с. Городище (Ульяновская обл., РФ)

Б. А. Макеев, С. В. Лыюров, Д. А. Бушнев ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар makboris@mail.ru, LSV@geo.komisc.ru, Boushnev@geo.komisc.ru

Фораминиферы *Pseudolamarckina spp.*, (см. рисунок) были выбраны в одной точке наблюдения в нижней части разреза на р. Волге (J_3v_{1-2}). Из них 10 экз. (20 точек опробования) анализировались на электронном микроскопе Vega 3 TesCan (С. С. Шевчук); еще 18 экз. изучались на масс-спектрометре DELTA V Advantage (ThermoFinnigan, Bremen, Germany (изотопия C_{13}/O_{18})) (И. В. Смолева). Структурный контроль минеральной принадлежности проводился фотометрическим рентгенофазовым анализом на приборе АРОС (Б. А. Макеев). Анализы проводились в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Ранее нами было предположено на основании данных научных публикаций, что разные бентосные фораминиферы устойчиво занимают свои экологические ниши, на поверхности осадка [3]. Это зависит, как от минерального состава секреционной раковины, так от ее образа существования (экологической ниши среды обитания) и оказывает влияние на минералогический (элементный) состав формируемой внешней оболочки раковины «скелета», как следствие внешних условий среды обитания. Ранее нами были изучены соотношение изотопов ($\delta^{13}C_{кар6}$ и $\delta^{18}O_{кар6}$) для разных таксонов фораминифер преимущественно с кальцитовой раковиной [1, 3, 4]. Тогда исследуемых раковин с арагонитовым скелетом были единицы. В итоге, полученные результаты позволяли нам прогнозировать причину несоответствия палеотемператур с другими опубликованными данными [2].

Раковины с арагонитовым скелетом гораздо легче кальцитовых, экстрагируют Sr из окружающей среды [6]. Фораминиферы *Pseudolamarckina spp*. с арагонитовой раковиной нами были изучены более детально.

В итоге комплексных исследований нами были получены следующие результаты:

— Рентгеноструктурным анализом, по набору линий с межплоскостными расстояниями d: (3.4, 3.28, 2.7, 2.48, 1.981, 1.745) выявлено что, раковины *Pseudolamarckina spp*. выполнены арагонитом.

— В начальных камерах (в 4-х из десяти образцов) арагонитовых раковин *Pseudolamarckina spp.* встречен Sr, до 0.35 %. Стронций в раковинах фораминифер Поволжья мог захватываться из морской воды (возможно из придонного осадка) при формировании начальных камер или, вероятно, как детритофаги, они выполняли раковину на «базе» разлагающихся остатков радиолярий, которые успешно аккумулируют Sr при образовании собственной раковины [6].



Pseudolamarckina aff polonica. (Содержание Sr в точке G1 — 0.35 %) G1, G2 — точки анализа на электронном микроскопе Vega 3 TesCan (С. С. Шевчук)

— В раковинах с кальцитовым составом Sr не встречается (исключение — 1 экз. *Saracenaria pravoslavlevi Furs. et Pol.* со следами Sr в устьевой камере из близко расположенной точки наблюдения п.г.т. Кашпир (Самарская обл., РФ).

— Палеотемпературы измеренные по изотопным соотношениям $\delta^{13}C/\delta^{18}O$ в арагонитовых раковинах *Pseudolamarckina spp*. более достоверна (в среднем 20.3 °C), чем данные получаемые аналогичным способом из кальцитовых раковин *Nodosaria* и приближается к опубликованным ранее результатам изучения палеотемператур морского бассейна по белемнитам [5]. Палеотемпературы в период формирования арагонитовых раковин *Pseudolamarckina spp*., отличаются от данных, полученных по раковинам фораминифер с кальцитовым скелетом в сторону понижения.

Литература

1. Ветошкина О. С., Лыюров С. В., Макеев Б. А. Изотопные свидетельства условий формирования и пре-

образования верхнеюрских фоссилий. Минеральный мир: структура, разнообразие, конституция минералов, кристаллогенезис и минералообразование, биоминеральные взаимодействия, эволюция минералообразующих процессов. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 290—310.

2. Захаров В. А., Боден Ф., Дзюба О. С. и др. Изотопные и палеоэкологические свидетельства высоких палеотемператур в кимеридже Приполярного Урала // Геология и геофизика, 2005. Т. 46. № 1. С. 3–20

3. Лыюров С. В., Бушнев Д. А., Ветошкина О. С. Новые данные по волжским фораминиферам (восточная часть Русской платформы). // Вестник Института геологии. Сыктывкар, 2014. № 10. С. 17—21.

4. Лыюров С. В., Бушнев Д. А., Ветошкина О. С. Изотопия углерода и кислорода бентосных волжских фораминифер // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России Материалы XVI Геол. съезда Респ. Коми. Т. 2. 15—17 апр. 2014, Сыктывкар, 2014. С. 178—180

5. Тейс Р. В., Найдин Д. П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органогенных карбонатов. М.: Наука, 1973. 255 с.

6. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия) Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

Роль сульфатредуцирующих бактерий в аутигенном минералообразовании на примере голоценового разреза сапропеля оз. Котокель

А. Е. Мальцев, Л. В. Мирошниченко, Г. А. Леонова, В. А. Бобров, А. А. Богуш ИГМ СО РАН, Новосибирск; maltsev@igm.nsc.ru

Многие ключевые процессы аутигенного минералообразования в раннем диагенезе осадков имеют микробиологическую природу. Это, прежде всего, образование сульфидов железа, завязанное с деятельностью сульфатредуцирующих микроорганизмов, энергетический обмен которых основан на анаэробном окислении низкомолекулярных органических веществ до СО2 за счет сопряженного восстановления сульфатов до сероводорода [1]. Максимальное число сульфатредуцирующих организмов наблюдается в мелководных осадках заливов и континентальных морей, характеризующихся высокими скоростями осадконакопления и повышенной концентрацией органического вещества [1]. Исходя из этого, сапропелевые озера являются идеальными объектами для изучения, как процессов бактериальной сульфатредукции, так и ее продуктов — аутигенных минералов железа. Таким объектом выбрано сапропелевое оз. Котокель (Прибайкалье). В озере интенсивно развивается микроскопический фитопланктон с преобладанием диатомово-цианобактериального комплекса водорослей, поэтому осадки представлены мощным (более 15 м) слоем планктоногенного сапропеля (содержание по разрезу С_{орг} 25—31 %). В сентябре 2012 г. методом ударного бурения с понтонной установки из центральной части озера получен ненарушенный 14-метровый керн, из которого детально изучены первые 4 м осадка.

Установлено неравномерное распределение сульфатредуцирующих бактерий (предположительно родов Desulfovibrio, характерных для пресноводных водоемов [1]) по колонке сапропеля с пиками в интервале 1,5—2 и 2,5—4 м (см. рисунок). В верхних 0,5 м сапропеля численность сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) минимальна, поэтому восстановление сульфатов в этом интервале идет медленно, концентрация SO_4^{2-} в поровых водах максимальна (6,5—7,9 мг/л). Ниже по разрезу с увеличением численности СРБ в поровой воде уменьшается количество сульфатов — идет активное восстановление серы с образованием пирита.



Концентрации в поровых водах сапропеля ионов Mn, Fe и сульфатов. Распределение в сапропеле сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Микрофотографии (СЭМ, TESCAN MIRA 3 LMU) разных участков сапропеля: 1 микрокристаллы пирита (10 мкм), 2 — фрамбоидальный пирит разной размерности (20—30 мкм). Рентгенограммы показывают наличие в разных участках сапропеля: 1 — родохрозит, следы пирита, 2 — пирит, 3 — следы пирита. 1, 2, 3 — интервалы 40, 240, 400 см. ПС — планктоногенный сапропель

Это подтверждают данные рентгенофазового анализа: пирит встречается по всему разрезу, но в интервале 1—40 см его содержание на уровне следов, а на участке 160—240 см его значения максимальны. Также, в интервале 40 см обнаружены скопления родохрозита, который характерен для восстановленных слоев донных отложений. Низкие значения Eh (следствие сульфатредукции) способствуют обогащению марганцем жидкой фазы осадка (см. рисунок), что делает возможным диагенетическое формирование собственных карбонатов Mn.

По данным сканирующей электронной микроскопии (см. рисунок), в интервале 40 см пирит представлен скоплениями микрокристаллов до 10 мкм, а в интервале 240 см — фрамбоидами до 30 мкм. Микрочастицы Mn (10 мкм) обнаружены как во взвеси фитопланктона, так и в материале сапропеля (0—1 м) в виде твердого раствора Mnсидерита и Ca-родохрозита.

Вследствие сульфатредукции и деструкции ОВ идет активное восстановление Fe и Mn до под-

вижных (II) форм, в поровой воде повышается парциальное давление СО₂ (что снижает значения рН в интервале 1-4 м). Восстановленная в процессе сульфатредукции сера связывается с восстановленным Fe (II), образуя пирит, а избыток ионов Fe²⁺ диффундирует к верхним горизонтам сапропеля, где и накапливается в поровом растворе. В интервале 20 см железо на редокс-границе, окисляясь, выпадает в осадок и его концентрация в поровых водах уменьшается с 0,98 до 0,31 мг/л (см. рисунок). Из-за недостатка в верхних горизонтах осадка восстановленной S, Ca²⁺ и избытка Fe²⁺, Mn²⁺, СО, возможно образование сидерита и родохрозита. Таким образом, наличие в сапропеле пирита, а местами Са-родохрозита и сидерита, свидетельствует об активных процессах сульфатредукции.

Литература

1. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.

Структурная организация черных пигментных холелитов

Е. В. Машина, Н. Н. Пискунова ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

borovkova@geo.komisc.ru, piskunova@geo.komisc.ru

Исследования углеродсодержащих конкрементов из желчного пузыря имеют особое значение в связи со слабой изученностью экзогенных и эндогенных факторов, способствующих холелитиазу. Особый интерес вызывают черные пигментные холелиты представляющие собой полимероподобные соединения, которые в отличие от холестериновых камней, часто являются концентраторами серебра, золота, висмута и многих других металлов [1]. В настоящее время состав и строение, а также механизмы формирования таких образований не совсем ясны.

Целью данной работы является исследование структурной организации черных пигментных холелитов с помощью электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Все аналитические исследования выполнялись в ЦКП «Геонаука» (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН). Изучались черные холелиты различного облика, жирноватые на ощупь, гладкие и трещиноватые, по внешним признакам похожие на кусочки угля. На микроуровне для них характерны как однородная структура, так и нечеткая зональность, встречались как безъядерные формы, так и образцы с четким центром кристаллизации, состоящим из органического или минерального вещества. По данным микрозондового анализа? в составе органической составляющей сколов определены следовые содержания примесей кальция, серы, натрия, фосфора, меди и редко калия. Наноструктура пигментных холелитов представлена глобулоподобными частицами, размер которых варьирует от образца к образцу. По нашему мнению, разный размер частиц связан с содержанием в некоторых холелитах меди, которая выступает при формировании частиц как комплексообразователь. Действительно, по данным АСМ, в тех образцах, где медь присутствует, частицы крупнее - сто и более нанометров (см. рисунок). Они имеют округлые очертания, в то время как мелкие частицы в других пигментных камнях, имеют слегка вытянутую форму и средний размер 40 нм. Два образца, представленные на рисунке, имеют приблизительно одинаковые отклонения от среднего размера частиц – 20 и 22 %.

Важная особенность ACM заключается в том, что данные содержат прямую информацию о глубинах рельефа, главного для исследования шероховатости. Так среднеквадратичная шероховатость поверхности с крупными частицами оказалась 4.3 нм, тогда как для образца с мелкими частицами этот показатель был равен 17.8 нм. Измерение шероховатости может внести ясность в вопрос о том, какой желчный камень легче поддается разрушению ультразвуком — тот, который состоит из



ACM-изображения поверхности разлома двух черных пигментных камней с гистограммами распределения по размерам частиц

мелких и плотно прилегающих друг к другу частиц, или конкремент из крупных округлых глобул. Известно, что ультразвук действует на границу раздела, которая в случае более шероховатого образца больше. Таким образом, черный пигментный камень, состоящий из более мелких частиц, разрушится быстрее. Еще предстоит выяснить, какие комплексы образует медь в процессе формирования пигментных камней, предположительно ими являются медьсодержащие белки и пигменты. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ РАН № 15-18-5-45 и № 15-18-5-5, а также гранта РФФИ № 14-05-00592а.

Литература

1. Каткова В. И., Филиппов В. Н., Машина Е. В. Металлсодержащие фазы в пигментном холелите // Матер. Междунар. конференции «Годичное собрание РМО и Федоровская сессия» СПб. 2012. С. 276—297.

Твердые битумы из базальтов Северной Хакассии

В. А. Петровский¹, Г. С. Федосеев², В. И. Силаев¹, А. Е. Сухарев¹

¹ ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; petrovsky@geo.komisc.ru, silaev@geo.komisc.ru ²ИГМ СО РАН, Новосибирск; fedoseev@igm.nsc.ru

Исследования природных конденсированных битумных веществ представляет собой одно из важнейших направлений современной минералогии, во многом определившееся пионерскими исследованиями академика Н. П. Юшкина. Актуальность этого направления может быть представлена следующей композицией научных задач: 1) развитие систематической минералогии в части знаний о минералоидах и минералоидминеральных взаимодействиях; 2) определение пределов и закономерностей трансформации твердых битумов в целях получения углеродных веществ с новыми свойствами; 3) оценка роли миграционно-подвижных битумов в формировании рудных месторождений; 4) использование твердых битумов в прогнозе региональной нефтегазоносности.

Нами впервые проведены минералого-геохимические исследования твердых битумов из миндалекаменных базальтоидов девонского возраста в Северной Хакассии. Эти своеобразные проявления располагаются на южном борту Чебаково-Балахтинской впадины почти в центре Минусинской котловины. Базальтоиды представляют собой массивную буроватую породу с множеством округлых полостей размером до 10 мм, заполненных черным битумом, кварцем, пренитом, карбонатами (см. рисунок, а, б). По химическому составу породы отвечают глиноземистым, умеренно-магнезиальным и умеренно-титанистым трахиандезибазальтам (мас. %): SiO₂ 52.84; TiO₂ 1.29; ZrO₂ 0.03; Al₂O₃ 18.98; Cr₂O₃ 0.04; Fe₂O₃ 9.53; MnO 0.17; ZnO 0.02; NiO 0.01; MgO 5.79; CaO 4.52; SrO 0.02; Na₂O 5.13; $K_2O 0.42; P_2O_5 1.05.$ Валовое содержание C_{opr} в них составляет 7.96-8.5 мас. %.

Исследуемые битумы представляет собой черное с матовой поверхностью, мягкое, но при этом довольно хрупкое вещество (см. рисунок, в). Содержание золы, оцененное по потере массы при нагревании до 600 °C, колеблется в пределах 15-20 %. Химический состав неорганической примеси существенно отличается от выше охарактеризованного состава вмещающих андезибазальтов (мас. %): SiO₂24.73–41.33; TiO₂1.65; Al₂O₃9.19–14.51; Fe₂O₃ 9.23-13.07; MgO 5.00-6.26; CaO 10.07-18.57; Na₂O 0-2.75; K₂O 1.22-1.82; P₂O₅ 1.22-2.13; SO₃ 7.01-30.35. Из микроэлементов установлены типичные для битумов (г/т) Ва 20-40; Sr 20; V 3-4; Cu 3. Элементный состав органического матрикса (мас. %): C = 86.08; H = 9.89; N = 0.59; O = 3.44. Отсюда значения водородного и кислородного индексом составят соответственно 1.38 и 0.03. На диаграмме углеродистых веществ Д. В. ван Кревеллена полученные значения индексов отвечают промежуточному гилсониту-альбертиту, т. е. исследуемый нами битум едва достигает уровня низших керитов (см. рисунок, г). Этот вывод подтверждается данными термического анализа: на кривых нагревания проявляются два пика выгорания с температурами начала и экстремума соответственно 1) 230-250 и 350-355 °С; 2) 345-350 и 375-380°С. На генеральной диаграмме термических свойств углеродных веществ первый пик хакасского битума отвечает первичному ОВ, а второй — низшему кериту. На диаграмме первоисточников по Д. В. ван Кревелену точка исследуемого битума определенно попадает в поле нефтей, т. е. он с наибольшей вероятностью имеет именно нефтяную первичную природу. С этим коррелируется и изотопный состав углерода в битумах $\delta^{13}C = -36...-34$ ‰. Следует отметить, что полученные нами данные отвечают наиболее изотопно-легким по углероду нефтям, что наиболее характерно для нефтяных месторождений в протерозойских толщах.





Особенности локализации и важнейшие конституционные свойства твердых битумов из Северной Хакассии

Фазовая диагностика хакасского битума осуществлялась рентгеноструктурным и КР-спектроскопическим методами. На рентгеновской дифрактограмме наблюдаются один довольно интенсивный, но сильно диффузный пик в области 15— 30° углов 2 Θ с максимумом при d/n = 0.42 нм и плюс к этому намечается очень малоинтенсивый и еще более диффузный пик в области 40—45° углов 2 Θ . Полученные данные также соответствуют слабо карбонизированным битумам, очень далеко отстоящим от высших битумов семейства антраксолита-шунгита. КР-спектры сильно аккомпанированы люминесценцией (полосы с максимумами при 716 и 747 нм). В спектре отфильтрованной рамановской компоненты (см. рисунок, д) присутствуют две уширенные и близкие по интенсивности рамановские линии D и G (плюс линии второго порядка в области 2500—4000 см⁻¹), что вполне характерно для некристаллического битумного вещества на начальной стадии карбонизации.

Полученные данные дают основание предполагать местный нефтяной первоисточник вещества исследованных нами битумов, т. е. эти данные можно рассматривать как указание на возможную нефтегазоносность в пределах Чебаково-Балахтинской впадины.

Ратовкиты в среднекаменноугольных отложениях р. Илыч (Северный Урал)

Е. С. Пономаренко¹, А. Н. Сандула¹, В. В. Пошибаев² ¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *itn-pro@mail.ru, sandula@geo.komisc.ru* ²РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва

В каменноугольных отложениях западного склона Северного Урала довольно часто фиксируется повышенное содержание фтора [5, 6]. Визуально оно проявлено в виде вкраплений мелких зерен фиолетового флюорита в кальцитовых прожилках как в известняках, так и доломитовых породах, а также наличием мелкозернистого флюорита с составе тяжёлой фракции нерастворимого остатка. Кроме того, встречаются интервалы незначительной мощности, в которых карбонатные породы из-за высокого содержания ратовкита (землистой разности флюорита) имеют интенсивную фиолетовую окраску.

На р. Илыч в разрезе скал Лёк-из ратовкитовые слои приурочены к границе нижне- и верхнебашкирских отложений [1]. Здесь среди плотного мелкокристаллического светло-серого известняка отмечается ратовкит нескольких генераций: 1) скрытокристаллический ратовкит, пронизывающий известняк, вследствие чего последний приобретает фиолетовую окраску; 2) стяжения ратовкита в виде небольших желваков; 3) кристаллический флюорит, заполняющий многочисленные субперпендикулярные напластованию трещинки в известняке [3]. Под оптическим микроскопом в известняках открывается микробиальная природа данных пород, подчеркнутая волнистой тонко-неравномернослоистой строматолитоподобной текстурой. Толщина слойков от 0.2 до 3.0 мм. Они образуют следующие ассоциации: 1) пелоидных и тонкослоистых пелитоморфных известняков с редкими скоплениями ратовкита между пелоидами; 2) пелоидных известняков и микрозернистых доломитов с обильным ратовкитом; 3) пелоидных и кальцисферово-пелоидных известняков с фенестроподобной пористостью, где ратовкит приурочен к этим полостям, а также к внутренней части кальцисфер. По результатам наблюдений на аналитическом сканирующем микроскопе с рентгеноспектральным микрозондовым анализатором JSM 6610LV, преобладающей формой выделения ратовкита являются кристаллы СаF, по форме близкими к кубическим, но со сглаженными краями. Размеры кристаллов варьируют от 2 до 10 µm. Вместе сними ассоциируются шестоватые идиоморфные зерна кварца длиной до 50 µm. По данным В. А. Варсанофьевой, ратовкит люминесцирует фиолетовым светом в

катодных лучах, не светится или имеет слабое свечение в ультрафиолетовых лучах, явление термолюминисценции не наблюдалось [1].

Источником фтора в морской воде, по общепринятому мнению, могут служить флюиды вулканогенной или гидротермальной природы [4, 5, 6]. Стратиморфным (вкрапленный) тип флюоритовой минерализации большинство исследователей считают сингенетическим. Одним из факторов формирования стратиморфных месторождений флюорита может является аридный климат [5, 6]. Нахождение идиоморфного шестоватого кварца в изученных породах подтверждают данную трактовку [7]. Однако, в нашем случае четкая приуроченность ратовкитов к микробиальным пелоидным известнякам, находящихся среди открытоморских биокластовых известняков, указывает на важную роль бактериальных сообществ в концентрации фтора. В частности, в результате жизнедеятельности микроорганизмов может происходить перераспределение кальция и магния между морскими осадками и поровыми растворами, что в значительно степени влияет на образование CaF₂ [2]. Аналогичные процессы могли происходить в эпигенезе за счет растворения рассеянного флюорита при раздоломичивании и переосаждении в процессе доломитизации карбонатных пород [4], результатом которых могла происходить мобилизация фтора из всей карбонатной толщи [6, с. 71].

По нашему мнению, флюорит из проявления в башкирских отложениях ск. Лёк-из на р. Илыч может иметь гетерогеную природу: скрытокристаллический вкрапленный и желваковый ратовкит может быть синседиментационным или раннедиагенетическим, а кристаллический флюорит из трещин — эпигенетическим.

Исследования проведены при финансовой поддержке проекта № 15-18-5-47 УрО РАН.

Литература

1. Варсанофьева В. А., Раузер-Черноусова Д. М. К характеристике среднекаменноугольных отложений р. Илыч // Сборник трудов по геологии и палеонтологии. Сыктывкар: КФАН СССР, 1960. С. 94—126.

2. Голубев С. В., Савенко А. В. Растворимость СаF₂ в морской воде и поровых растворах осадков морей и океанов // Вестник ОГГГГН РАН. 2000. Т. 1, № 5 (15). С. 140—141. 3. Сандула А. Н. Геологический памятник природы «Лёк-из»//Тр. Печоро-Илычского биосферного заповедника. Вып. 15. Сыктывкар: Ротапринт, 2007. С. 21—25.

4. Моров В. П. Флюорит в осадочных толщах Самарской области // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии, 2011. Т. 20, № 1. С. 128—142. 5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар, Геопринт, 2008. 564 с.

6. Юшкин Н. П., Ромашкин Ю. Н., Маркова Г. А. Урало-Новоземельская флюоритовая провинция. Л.: Наука, 1982. 220 с.

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

Биоминеральные взаимодействия и гомологии, сопряжённые плотнейшие упаковки

М. Е. Раменская

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Благодарю Оргкомитет за приглашение на юбилейные Юшкинские чтения.

Для меня — высокая честь посвятить памяти Николая Павловича свой по-видимому последний минералогический доклад, в котором постараюсь вкратце изложить все свои наработки. Бтльшая их часть изложена в книге [1].

Конечно, лучше было бы, если бы Николай Павлович был среди слушателей. Ведь он был моложе меня и вполне мог меня пережить. Но на его долю выпало спасать науку, которой он был так глубоко предан, руководя институтом в самые тяжёлые времена.

На минералогических конференциях в Сыктывкаре я касалась лишь биоминеральных взаимодействий и гомологий: рассматривала результаты изучения взаимодействий кристалл-молекула. У кристалла изучалась идеальная грань: кристаллическая структура рассекается плоскостью (*hkl*), часть её с одной стороны от плоскости удаляется и на получившейся поверхности рассматривается взаимное положение атомов и расстояния между ними. Для этого строится ортогональная проекция структуры на грань, рассчитываются все межатомные расстояния в структуре до определённой величины и каждое расстояние привязывается к рациональному направлению. Определять же, какие направления располагаются в плоскости каких граней, умели уже в XIX веке.

Для расчёта межатомных расстояний пришлось классифицировать направления. На рис. 1 плоская сетка (11—20) кальцита — минерала, на котором разрабатывалась методика. На ней, как и во всей структуре кальцита, различается три типа направлений: Т, в котором все структурные ряды состоят из ионов одного сорта на расстоянии одной трансляции друг от друга; Т/2, где каждый структурный ряд содержит только катионы или только анионы, но по расположению атомов кис-



Рис. 1. Три типа направлений: Т [1 1 –1 0], Т/2 [1 0 –1 2] и Т/4 [0 1 –1 1] на плоской сетке 1 1 –2 0. Наименования соответствующих структурных рядов указаны на чертеже

лорода видно, что в пределах трансляции на расстоянии T/2 находится 2 центра различно ориентированных ионов. Наконец, направление T/4. Здесь в пределах трансляции чередуются анионы и катионы, находящиеся на расстоянии T/4 друг от друга, и в пределах трансляции присутствуют все ионы одной элементарной ячейки.

Как же выглядит идеальная грань?

На рис. 2 показана структура кальцита, расположенная перпендикулярно её кратчайшей трансляции. Это параметр структуры «а», тип направления Т. То есть, — перпендикулярно чертежу под каждым атомом — цепочка из таких же атомов на расстоянии трансляции Т (параметр а). Любая горизонтальная линия — след пинакоида (0001), вертикальная — след призмы (10–10). Наклонные линии — следы ромбоэдров. У ромбоэдра 6 граней, сечения ими структуры идентичны



Рис. 2. Следы ромбоэдров на проекции структуры кальцита на грань призмы (11–20). Перпендикулярно чертежу проходит трансляция типа Т (параметр *a* структуры): за каждым атомом на расстоянии *a* лежит структурный ряд из таких же атомов. Пунктиром показана идеальная поверхность грани (03–32)

друг другу, называть мы будем далее одну, порождающую грань. Пунктирными линиями на рис. 2 выделены следы ромбоэдра $\{0\ 3\ -3\ 2\}$. Они распадаются на площадки из более плотных граней — острого ромбоэдра ($0\ 2\ -2\ 1$) и тупого — ($0\ 1\ -1\ 2$). Таким же образом на площадки-ступени из более плотных граней распадается любая малоплотная грань. На таких гранях межатомные расстояния представлены не только расстояниями их собственной плоской сетки, но и плоских сеток, принадлежащих граням-ступеням. Реальные грани отличаются тем, что:

1) они секут реальную, следовательно, блочную структуру, содержащую примеси;

2) атомы на ней могут быть несколько сдвинуты. И то, и другое приводит к тому, что минимальные расстояния увеличиваются, а остальные могут быть либо увеличены, либо уменьшены;

3) ступеньки на грани могут быть представлены различными плоскими сетками, ширина ступенек может быть даже макроскопической; 4) наконец, идеальные грани — это часть структуры, отсечённая соответствующей плоскостью, от неё в пространство обращены некомпенсированные связи. На реальных же гранях связи компенсируются элементами среды.

Взаимодействие со средой кристаллов, связанных только ковалентными связями, детально рассмотрено школой А. А. Баландина [2]. На примере алмаза они показали, что связи на гранях кристалла в природе компенсируются атомами водорода, кислорода, функциональными группами — ОН и —СООН, а далее компенсация осуществляется ионами металлов, которые действуют на кристалл, как катализаторы — усиливают или останавливают его рост. Кратчайшие межатомные расстояния на разноимённых гранях алмаза различны (рис. 3) и в качестве катализаторов на разных гранях действуют атомы разных радиусов. Эти авторы разработали метод получения кристаллов алмаза в гидротермальных условиях.



©-атомы углерода на поберхности грани.

Рис. 3. Некомпенсированные ковалентные связи на гранях алмаза (а) октаэдра, (б) ромбододекаэдра и (в) куба по [2]

Нами рассматривалось взаимодействие с молекулами среды ионных кристаллов. Органические молекулы связаны ковалентными связями и взаимодействуют со средой либо атомами водорода, либо замещающими их полярными атомами или группами атомов. Наиболее распространены в природе молекулы с группами – ОН, –СООН, к которым тяготеет отрицательный заряд, и - NH и NH₂, к которым тяготеет заряд положительный. Прочно эти группы входят в структуру ионного кристалла, если изоморфно замещают соответствующие атомы, например, в кальците: - ОН замещает атом кислорода, -СООН - группу СО₃, аминогруппа — ион кальция. Но, в отличие от изоморфных атомов, эти группы являются частями молекул, остальные атомы молекулы находятся в среде (рис. 4). Захваченные при росте кристалла молекулы могут образовать структурные примеси в кристалле, а если они достаточно велики, то задерживают часть среды и образуют примеси структурномеханические.

Чем в большем числе точек грани молекула может закрепиться изоморфно, тем прочнее она с гранью связана. Для этого она должна содержать функциональные группы, способные включиться в структуру изоморфно, на расстояниях, равных



Рис. 4. Органические молекулы, закрепившиеся вдоль структурных рядов (с.р.) кальцита: а — поликарбоновая кислота на [11–20]; б — α-, β- и

γ-аминокислоты на [0 1 -1 1]; в — γ-аминокислота на [0001]; г — на с.р. [20-21] может расположиться только δ-аминокислота; д — фульвокислота на [1 1 -2 0]

расстояниям между соответствующими ионами на грани. На рисунке 4 показаны молекулы аминокислот и фульвокислот на различных структурных рядах кальцита. Расстояния между функциональными группами в молекулах рассчитываются, исходя из длин связей и валентных углов с учётом того, что вокруг каждой насыщенной связи С-С молекула свободно вращается. У молекул, содержащих эти связи, расстояния между несвязанными атомами колеблются от суммы радиусов этих атомов до некоторой максимальной величины. Молекула прикрепляется в двух точках и более, если в этом промежутке на грани кристалла имеется соответствующее межатомное расстояние.

Рассмотрено взаимодействие молекул различных органических соединений, включая биологически важные, с гранями кристаллов разных минералов. При рассмотрении структуры апатита нами выявлены на его гранях цепочки некомпенсированных связей, к которым могут присоединиться и нуклеиновые кислоты, и аминокислоты. На эту тему был мой первый доклад в Сыктывкаре [3], где результат исследования показан на грани пинакоида. На рис. 5 то же взаимодействие изображено на гранях призмы.



Рис 5. Атомная структура граней апатита с возможным расположением на гранях призм линий формирования пептидных и нуклеиновых цепочек.

Обозначения: 1 — граница элементарной ячейки; 2–5 — центры атомов: 2 — Са; 3 — Р; 4 — О; 5 — ОН, F, Cl, CO₃; 6 — тетраэдр PO₄; 7 — координата атома z; 8 — порядковый № группы PO₄; 9, 10 — расположение молекулярных цепочек: 9 — пептидная, 10 — нуклеиновая

В области биоминеральных гомологий в сыктывкарском докладе 2000 г. нами рассмотрено применение в генетике атомистической методологии, разработанной химиками. Теперь, обратившись к закону гомологических рядов Н. И. Вавилова как атомистическому, докладчик перешёл к вопросам биологии [4].

Но рассмотрение взаимодействий кристалл — среда привело ещё к одной проблеме.

От середины 1960-х до конца восьмидесятых годов между кристаллографами шел бурный спор: как рассчитывать эффективные ионные радиусы? Василий Ильич Лебедев настаивал на том, что большие радиусы, рассчитываемые во второй координационной сфере кристаллической структуры, следует вслед за Слейтером приписывать катионам, а малые, получаемые из разности между длиной связи и большим радиусом — анионам [5]. Но большинство кристаллографов бтльшими считали радиусы анионов. Потом плотнейшие упаковки (ПУ), на основе которых радиусы вычислялись, стали считать условностью, и спор заглох. Между тем, австралийские кристаллографы Хайд и О'Киф (Hyde O'Keeffe), работающие в США, обнаружили, что атом кремния внутри кремнекислородного тетраэдра имеет некий радиус, аналогичный радиусам Ван дер Ваальса, который не даёт атомам кремния приблизиться друг к другу, и по этой причине SiO₄-тетраэдры соединяются только вершинами, а между связями Si-Si угол не может был малым. [6] Таким образом, большой радиус есть не только у аниона, но и у катиона. Позже Хайд [7] опубликовал большие радиусы ещё для нескольких атомов и придал им фундаментальное значение. Он показал, что они, в отличие от длины связи, зависят от характера соединения и физико-химических условий. В частности, в структуре стишовита кремний занимает октаэдрические пустоты потому, что радиусы кислорода под давлением сильно уменьшились.

А в 1979 г. на Фёдоровской сессии выступила венгерская исследовательница Марта Холлай с теорией бирадиальных плотнейших упаковок (ПУ). Согласно этой теории, если малая сфера превышает радиус, разрешённый правилами Магнуса-Гольдшмидта, ПУ искажается и теряет симметрию. М. Холлай проследила смену симметрии и координационных многогранников у кубической ПУ по мере роста малых сфер упаковки от нуля до размера больших сфер [8]. Из её работы следует, что открытые Н. В. Беловым координационные многогранники (KM) для «крупных катионов» как раз возникают при этом возрастании малых сфер. Осталось только предположить, что бинарные соединения состоят из двух сопряженных бирадиальных упаковок, а и больший и меньший радиусы имеют и катионы и анионы (рис. 6). Разработка этой идеи на Математической школе в Апатитах [9] привела

к стройным, внутренне непротиворечивым представлениям.

По этим представлениям может быть высказано не менее девяти утверждений, отличающихся от классических:

1. В бинарной кристаллической структуре А_{"В_и} оба атома имеют два радиуса: больший (R), вычисляемый из минимального расстояния между одноимёнными атомами, и меньший (r), равный разности между длиной связи и радиусом противоположного атома: $\mathbf{r}_{A} = l - \mathbf{R}_{B}$ и $\mathbf{r}_{B} = l - \mathbf{R}_{A}$. (r)

2. Сферы с радиусами R_A, r_Bи R_B, r_A (далее сокращённо сферы $R_A u R_B, r_B u r_A$) и образуют упаковки, сопряженные через длину связи и, как правило, хотя бы одна из них — плотнейшая.

3. При этом в общей упаковке сферы R одноимённых атомов и большие и малые сферы разноимённых атомов (как R_A и r_B , так R_B и r_A) касаются, сферы с радиусами R разноимённых атомов пересекаются, а сферы с радиусами r разноимённых атомов удалены друг от друга (рис. 6).

4. По всей вероятности, сферы R являются аналогами Ван дер Ваальсовых (ВВ) сфер соответствующих атомов, но внутри соединения, и таким



Рис. 6. Сечения через центры сфер с радиусами R и г у кристаллов со структурными типами А — флюорита (CaF₂: кубическая ПУ, заполнены тетраэдрические пустоты), рутила (TiO₂: искажённая гексагональная ПУ, заполнены октаэдрические пустоты) и Б — гексагональная ПУ.

Обозначения: 1 — центр сферы, (атом кальция во флюорите или кислорода в рутиле); 2 — центр октаэдрической пустоты, атом титана в рутиле; 3 — центр тетраэдрической пустоты, атом фтора во флюорите; 4, 5 — граница сферы R или r в бирадальной упаковке: 4 — граница сферы, сопряжённой с классической; 5 — граница классической сферы; 6 — радиус сферы в бирадиальной упаковке: 1а — кальция; 1б — титана, 2а — фтора, 26 — кислорода. Для гексагональной упаковки приведены радиусы: І — R сферы, ІІ — г сферы относительно октаэдрической пустоты, III г сферы относительно тетраэдрической пустоты, IV R октаэдрической пустоты,

V г октаэдрической пустоты, VI R тетраэдрической пустоты, VII г тетраэдрическрй пустоты

образом R — это размер атома в данных условиях. Сферам же г никакое физическое тело не отвечает.

5. К связи между атомами А и В, а значит — и к доле атомов А и В в длине связи — сферы R отношения не имеют, а проблема поисков этой доли не имеет отношения к плотнейшим упаковкам.

6. Первое правило Гольдшмидта в соответствии с представлением о сопряжённых упаковках звучит: «Кристаллическая структура бинарного соединения определяется радиусами R аниона и катиона и длиной связи *l*».

7. Помимо прогноза о занятии конкретным атомом октаэдрической или тетраэдрической пустоты, одинакового для классических и новых представлений, по новым соотношение радиусов R_A и R_B определяет, какая (κ или ϵ) образуется упаковка (или слой).

8. В соответствии с классическими представлениями, чтобы упаковка была устойчивой, катион должен превышать размеры, определяемые правилами Магшуса-Гольдшмидта и слегка «раздвигать» её, а радиус, меньший, чем разрешаемый этими правилами, в структуре невозможен. Представление о сопряженных упаковках не запрещает существование малых длин связи, а, следовательно, величины г, меньшей, чем разрешённая правилми Магнуса-Гольдшмидта.

9. Что же должно делаться со структурой в этом случае? Эту геометрическую задачу следует решить, но структура кварца и воды показывает, что в этом случае связь становится направленной, а структура — ажурной.

Конечно, такое количество непривычных утверждений затрудняет восприятие представления о сопряженных упаковках. Наиболее непривычным казалось мне при первой публикации утверждение о наличии больших радиусов у ионов обоих наименований и то, что их сферы в структуре пересекаются. Но к настоящему времени к такому выводу пришли уже 3 отечественных автора. Среди них — В. Д. Игнатьев из института геологии Коми, причём он пришёл к этому выводу, исходя из квантовых расчётов [10]. Соответствующие минимальные радиусы для всех элементов рассчитаны нами уже в 1990 году и названы «радиусами Хайда—Холлай: Б. Д. Хайд открыл их в кристаллической структуре и придал им фундаментальное значение [7], а М. Холлай обосновала их, начав разработку теории бирадиальных упаковок [8]. Правда, недавно мне отказали в публикации на том основании, что за 20 лет до Холлай теория бирадиальных упаковок разработана Е. Пертом (Партэ). Но на первый взгляд эта работа, в отличие от работы Холлай, является не геометрической, а кристаллохимической теорией, развитием работ Н. В. Белова.

Литература

1. Раменская М. Е. Взаимодействие кристаллов со средой: структурно-геометрический анализ. М.: МГУ, 2008. 237 с.

2. Кулакова И. И., Руденко А. П. Гетерогенный катализ в химических превращениях алмаза // Катализ: фундаментальные и прикладные исследования. М.: МГУ, 1987. С. 199—222.

3. Раменская М. Е. Структурно-геометрический анализ минералов как предбиологических матриц // Минералогия и жизнь. Материалы к межгосударственному минералогическому семинару. Сыктывкар, 1993. С. 16—18.

4. Раменская М. Е. Атомистический подход в методологии Н. И. Вавилова: Закон гомологических рядов в наследственной изменчивости глазами кристаллографа // Биосфера, 2014. Т. 6. № 4. С. 407—415.

5. Лебедев В. И. О необходимости создания новой кристаллохимии на основе системы ионно-атомных радиусов и современных представлений о природе химической связи. // Записки Всес. Минералог. общ-ва. 1985. Ч. 114, вып. 6. С. 649—663.

6. O'Keeffe M., Hyde B. G. On Si-O-Si configuration in silicates // Acta cryst., sect. B. 1978. Vol. 34, № 1. P. 27– 32.

7. Hyde B. G. Non honded cation-cation repulsion in simple structures // Revista Real. Acad. Sciencias exactas Physicas y naturals, Madrid. 1986/vol. 80, n 3. P. 269–282.

8. Hollai M. Das Dichteste Gittefurmisch r-system der Kugeln// Ann. Univ. Sci. Budapest sect. Math. 1981. B. 24. S. 157–160.

9. Раменская М. Е. О строении бинарных кристаллических структур в виде двух бирадиальных упаковок, сопряжённых через длину связи // Математические исследования в естественных науках. Тр. XI Всероссийской (с международным участием) научной школы. Апатиты. ГИ КНЦ РАН, Кольское отделение и Комиссия по истории РМО, 11–12 ноября 2914 г. / Научный ред. Ю. Л. Войтеховский. Апатиты: изд-во К&М, 2014. С. 31–40.

10. Игнатьев В. Д. Атомные радиусы, взаимопроницаемые атомы и прочность химической связи. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 40 с.

Преувеличение роли содержания азота в генерации углефикационных флюидов

С. В. Рябинкин

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; ryabinkin@geo.komisc.ru

В работе [4, стр. 147] приводится очень важное замечание Р. Оппенгеймера «В науке нет места для догм. Ученый свободен задавать любые вопросы, требовать любых доказательств, исправлять любые ошибки. Каждый раз, когда в прошлом науку использовали для создания новых догм, догматизм оказывался несовместим с прогрессом науки. В конце концов, или догматизм уступал, или и наука, и свобода гибли вместе». Именно это и было положено в основания настоящего доклада.

Для изучения объемов летучих продуктов в процессе углефикации были разработаны разнообразные методики [2, 3, 7 и др.]. По методам, применяемым в этих исследованиях — это либо экспериментальные, либо теоретические. Мы будем рассматривать некоторые теоретические подходы.

В статье [8] были приведены решения для уравнений материального баланса для района дельты р. Махакан (расположен в Индонезии в юговосточной части Борнео). Эти величины были получены при интерпретации модели, согласно которой диагенез некоторых торфяных остатков протекал начиная от 60 % до 80 %. За пределами этого интервала никаких модельных построений не производилось, в противном случае с возрастанием степени углефикации (или катагенеза) будет увеличиваться и содержание азота в угле, а это не совсем так. В этой статье [8, стр. 1360] особо отмечалось «As indicated above we see that the production of hydrocarbon in both cases is very low. Given the inevitable experimental uncertainty we suggest that there may be no production at all». Поэтому и модель, описанная в этой статье [8], ограничивается только степенью диагенеза.

Взывает интерес модель, предложенная в статье [1], где сделан упор на поведение азота в ходе катагенеза и его роль в процессе углефикации как бы *основного* элемента, (с которым считаются *основные* углеобразующие элементы — углерод, водород и кислород, и ролью *азота* в генерации углефикационных флюидов). В этой же статье [1, стр. 14] приведены очень обнадеживающие данные о том, что «предложенный алгоритм расчета газообразования, как более строгий по сравнению с применявшимися ранее, представляется достаточно надежным средством для оценок выхода низкомолекулярных продуктов распада ОМУ (органической массы углей) при метаморфизме углей», а это, как нам представляется, не совсем так. В подходе, который реализуется в статье [1], содержание азота сильно преувеличены, а на самом деле именно содержание углерода, водорода и кислорода играет первостепенную роль, хотя все—таки содержание азота и играет свою роль. Наконец, формулы, приведенные в статье [1], носят слишком общий характер, и мы не смогли их применить.

В отличие от этого подхода [1], мы реализуем в корне отличную методику подсчета углефикационных флюидов. Эта методика заключается в замене убыли органического вещества углей со среднеарифметического на среднегеометрическое [5, 6 и др.], что, по мнению автора, дает более взвешенный вариант.

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований УрО РАН-ФАНО «Закономерности размещения и условия формирования скоплений углеводородов в осадочных толщах Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции» (проект № 15-18-5-21).

Литература

1. Еремин И. В., Гагарин С. Г. Оценка газообразования в процессе метаморфизма угля // Химия твердого топлива. 1996. № 2. С. 3—14.

2. Радченко О. А., Рогозина Е. А. О соотношениях в изменении функциональных групп и летучих продуктов углефикации гумусовых углей // Химия твердого топлива. 1975. № 3. С. 3—14.

3. Рогозина Е. А. О балансовой стороне процесса углефикации рассеянного органического вещества пород // Геохимический сборник, 10. Тр. ВНИГРИ Вып. 279. Л.: 1969. С. 159—163.

4. Рузе М. Роберт Оппенгеймер и атомная бомба. М.: Атомиздат, 1965. 149 с.

5. Рябинкин С. В. Область инверсии газогенерационного потенциала органического вещества углей // Доклады академии наук. 1996. Т. 346. № 3. С. 387—389.

6. Рябинкин С. В. Значение коэффициента Лейфмана-Вассоевича в геологии угля и его роль при решении уравнений материального баланса // Геохимия литогенеза. Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар, 2014. С. 39—41.

7. Успенский В. А. Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1954. № 6. С. 94—100.

8. Boudou J.-P., Pelet R., Letole R. A model of the diagenetic evolution of coaly sedimentary organic matter // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. Vol.48. N 6. P. 1357–1362.

Древнейший в Евразии гомо сапиенс: минералого-геохимические свойства как источник палеоантропологической, палеонтологической и палеоэкологической информации

В. И. Силаев¹, С. М. Слепченко², А. А. Бондарев², И. В. Смолева¹, Д. В. Киселёва³, С. Н. Шанина¹, О. В. Мартиросян⁴, Е. М. Тропников¹, А. Ф. Хазов¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru ²ИПОС СО РАН, Тюмень; s_slepchenko@list.ru ³ИГГ УрО РАН, Екатеринбург; podarenko@mail.ru ⁴ВИМС, Москва; olgakovaleva 1977@mail.ru

Найденная в 2008 г. в районе Среднего Прииртышья (57—58° сш) кость древнейшего на сегодня в Евразии гомо сапиенса — усть-ишимского человека (УИЧ) — представляет собой важнейший источник палеоантропологической информации. К настоящему времени усилиями международного (с российским участием) научного коллектива уже получены надежные радиохронологические и палеогенетические данные [1]. Нами, впервые для археологических объектов такого возраста и значения, получены результаты комплексных минералого-геохимических исследований.

Возраст и резюме данных изучения палео-ДНК

Усть-ишимская находка представляет собой диафиз бедренной кости белокожего мужчины биологического возраста старше 25-30 лет. Максимальная длина кости оценивается в 430—460 см, рост человека, исходя из этого, составлял около 164 см. Радиоуглеродный возраст (калиброванные даты) усть-ишимской кости находится в пределах 46880-43210 лет с модой около 45000 лет. Таким образом, получается, что УИЧ был современником неандертальцев и денисовских людей. Полученные по кости палеогенетические данные можно кратко обобщить следующим образом. По гетерозиготности ДНК, частоте мутаций, мутационному расхождению, содержанию архаичных примесей (гены неандертальцев) УИЧ был анатомически современным человеком, но имеющим несколько более высокую неандертальскую генетическую примесь (2.1 %). УИЧ принадлежал к предковой популяции, обитавшей еще до разделения людей на европеоидную и монголоидную ветви. Таким образом, УИЧ может рассматриваться как носитель «базальной евразийской родословной».

Микроструктура и нанопористость

Микростроение усть-ишимской кости осуществлялось методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. В результате выявилась хорошо сохранившаяся первичная структура кости без признаков коллофанизации биоапатита как на микро-, так и на мезонанометровом уровне разрешения. Нанометровая пористость, унаследованная от живой кости, анализировалась статистическим объемометрическим методом по адсорбции/десорбции азота. Полученные данные свидетельствуют, что усть-ишимская кость в сравнении с современной человеческой костью характеризуется большей на 14 % наномезопористостью (поры размером > 2 нм) и на 31 % наномикропористостью. Однако наряду с этим усть-ишимская кость по измененности наномезои наномикропористости уступает ископаемым костям плейстоценовых мегамлекопитающих, обитавших на той же территории соответственно на 5 и 2.5 %. Это свидетельствует о меньшей степени вторичного изменения структуры усть-ишимской кости по сравнению со значительно более молодыми (на 15-20 тыс. лет) костями других плейстоценовых животных.

Химический состав и микроэлементы

Валовый химический состав усть-ишимской кости (мас. %): SiO₂ 0.93; TiO₂ 0.28; Al₂O₃ 0.57; Fe₂O₃ 5.48; MnO 0.92; MgO 0.12; CaO 51.90; Na₂O 0.67; K₂O 0.07; P₂O₅ 38.24; SO₃ 0.72; SrO 0.10. Апатитовый модуль Ca/P_{at} = 1.72. Содержание основных компонент кости (мас. %): биоапатит — 90.89; терригенню-минеральная примесь, иллювиированная в кость — 4.07; оксидно-железистое вещество — 5.04. Нормативно-минеральный состав терригенно-минеральной примеси (мол. %): альбит 64.03; гидрослюда 16.17; хлорит 19.80. В составе усть-ишимской кости установлены следующие микроэлементы (мг/т): Li 62, Be 3, B 1213, S 36301, Sc 72,

V 193, Cr 281; Co 462; Ni 10506; Cu 6067; Zn 45035; Ga 528; Ge 5; As 113; Se 321; Rb 288; Sr 63416; Zr 366; Ag 86; Cd 14; Sn 43; Sb 70; Ba 4430; Pb 5283; Y 59; La 59; Ce 96; Pr 9; Nd 25; Sm 6; Eu 2; Gd 8; Tb 1; Dy 10; Ho 1; Er 1; Tm 1; Yb 2; Lu 1. Повышенная концентрация подавляющего числа микроэлементов — результат эпигенетического обогащения. Однако при этом уровень такого обогащения микроэлементами усть-ишимской кости оказался в 10-20 раз ниже такового в более молодых ископаемых костях плейстоценовых мегамлекопитающих.

Минерально-фазовый состав

Первичную минеральную компоненту устьишимской кости составляет умеренно кристалличный биоапатит с параметрами э. я. (нм) $a_0 = 0.93652 \pm 0.00005$; $c_0 = 0.06909 \pm 0.00007$. Полученные данные соответствуют структурным параметрам карбонатапатита В-типа. Это подтверждается и появлением в ИК-спектрах полос поглощения при 1422— 1430 см⁻¹ и 1654 см⁻¹ (CO₃H₃), свидетельствующих о замещениях в структуре биоапатита CO₃ \rightarrow PO₄.

Состав биоапатита и некоторых эпигенетических минералов

Анализ состава минералов осуществлялся рентгеноспектральным микрозондовым методом. В ходе эксперимента биоапатит в усть-ишимской кости обнаружил весьма сложный и довольно широко варьирующий состав, что свидетельствует, скорее всего, об его измененности вследствие ионообменных процессов в среде захоронения. Генеральной характеристикой состава биоапатита является полученная для него эмпирическая кристаллохимическая формула: (Са_{8.97-9.40} Na_{0.17-} $_{0.29}Mg_{0.05-0.09}Sr_{0-0.02}Fe_{0-0.57}Mn_{0.04-0.24})_{10}[(P_{5.02-5.82}\,S_{0.04-0.14}C_{0-0.87})_6O_{24}]$ (OH)_0.94-1.66. Приведенная формула показывает, что степень замещения фосфора углеродом в структуре биоапатита усть-ишимской кости достигает 14—15 ат. %, а серой — 2—2.5 ат. %. Наиболее важными эпигенетическими минералами в кости являются As-содержащий пирит состава (0.96-0.98)FeS_{1.89-1.90} + (0.02-0.04)FeAsS и Fe_{0.98-1}O(OH). При этом выявляется двухстадийность эпигенетического минералообразования сначала в грубых порах кости образовался фрамбоидальный пирит (стадия аноксидного минералообразования), а затем по пириту развился гётит (стадия окислительного минералообразования).

Коллаген

Валовое содержание С_{орг} в усть-ишимской кости составило около 8 мас. %, что соответствует

ее возрасту. Физический выход коллагена по двум определениям составил 12-19 %. Элементный состав коллагена (мас. %): С 49.06; Н 7.59; N 15.3; O 28.05. Атомные отношения: H/C = 1.86; N/C =0.25; О/С = 0.43. Приведенные данные заметно отличаются от таковых для современных наземных животных (кларки по А. А. Успенскому) более низким содержанием углерода (на 6 отн. %), водорода (на 4 отн. %) и, напротив, более высоким содержанием азота (на 31 отн. %), но заметно ближе к первоначальным, чем это установлено для костного детрита плейстоценовых мегамлекопитающх. Аминокислотный состав коллагена анализировался методом газо-жидкостной хроматографии. В результате эксперимента в органическом матриксе усть-ишимской кости были обнаружены 13 аминокислот, ассортимент которых вполне соответствует составу коллагенового белка. Общее содержание аминокислот составило 506.11 мг, что почти на 21 % уступает их содержанию в кости современного человека. Две из аминокислот в исследуемом коллагене представлены как L-, так и D-формами. Появление последних свидетельствует о деградации коллагена, степень которого отражают D/L-отношения содержаний аминоксилои. Так, для алланина значение упомянутого отношения составляет 0.06, а для аспариновой кислоты — 0.03. Следует подчеркнуть, что полученные оценки деградации коллагена в усть-ишимской кости примерно в 5 раз уступают таковым для костного коллагена плейстоценовых мегамлекопитающих. Характер деградации коллагена в исследуемой кости определялся нами по ИК-спектрам, которые демонстрируют снижение интенсивностей поглощения на карбонильных и алифатических группах при сохранении интенсивности поглощения на пептидных связях. По этому показателю органический матрикс устьишимской кости сильно опережает таковой в костях современного человека, но заметно уступает коллагену в близких по месту нахождения, но при этом гораздо более молодых ископаемых костях плейстоценовых мегамлекопитающих.

Изотопия углерода, кислорода и азота

Методом изотопной масс-спектрометрии был исследован состав углерода и кислорода в биоапатите и кислорода в азота в коллагене. Для биоапатита значения изотопных коэффициентов составили (‰): $\delta^{13}C_{PDB} = 14.31$; $\delta^{18}O_{SMOW} = 20.33$. Полученные данные, характеризующие, прежде всего, воду, которую пил УИЧ, почти совпадают с данными по районированным с усть-ишимцем средневековым тоболо-иртышским тюркам, но заметно отличаются от соответствующих данных по плейстоценовым мегамлекопитающим того же района. Последние, судя по изотопным данным, пили более пресную и менее обогащенную органическими примесями воду, что легко объяснимо различиями палеоклиматических условий существования УИЧ и упомянутых выше мегамлекопитающих. Для коллагена значения изотопных коэффициентов (‰): $\delta^{13}C_{PDB} = -19.56... -19.39$; $\delta^{15}N_{air} = 13.49...14.47$. Полученные данные по азоту являются аномально высокими, уступая лишь данным для охотников на морского зверя (в этом случае изотопный коэффициент азота может достигать 18 ‰). Исходя из изотопных данных, можно сделать вывод о том, что УИЧ был не собирателем и не рыбаком, а именно охотником.

Заключение

Усть-ишимский человек являлся представителем одной из предковых групп гомо сапиенсов, живших одновременно с неандертальцами и денисовцами. Он являлся праевразийцем и относился к популяции людей современного типа. Изученный нами фрагмент его скелета на фоне костного детрита современных ему и даже значительно более молодых плейстоценовых промысловых животных характеризуется аномально высокой степенью сохранности практически по всем свойствам сохранившейся кости, что, в сущности, и предопределило успех выше упомянутых палеогенетических исследований. Такая сохранность усть-ишимской кости и является главной сенсацией нашего исследования. Выявленный парадокс мы склонны объяснить тем, что УИЧ первоначально был захоронен либо в особом месте, либо особенным способом.

Исследования выполнены при поддержке грантом Президента РФ «Для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации» НШ-9723.2016.5.

Литература

1. Fu Q., Li H., Moorjani P., Jay F., Slepchenko S. M., Bondarev A. A., Johnson P. L. F., Aximu-Petri A., Prьfer K., Filippo C., Meyer M., Zwyns N., Salazar-GarcHa D. C., Kuzmin Ya. V., Keates S. G., Kosintsev P. A., Razhev D. I., Richards M. P., Peristov N. V., Lachmann M., Douka K., Higham T. F. G., Slatkin M., Hublin J.-J., Reich D., Kelso J., Viola T. B., Pддbo S. Genome sequence of a 45000-yearold modern human from western Siberia // Nature. 2014. V. 514. P. 445–449.

Значение морфологических признаков при идентификации замещенных минеральных водорослевых остатков

Е. И. Сорока, Л. В. Леонова, М. Е. Притчин Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия; soroka@igg.uran.ru

Водоросли являются одними из древнейших обитателей Земли. Изучение ископаемых водорослевых остатков, с учётом специфики их фоссилизации, позволяет реконструировать условия их обитания, что является важным аспектом в понимании истории развития жизни на планете. При изучении водорослей нередко применяется метод актуализма, когда проводится сравнение с ранее описанными и современными таксонами.

Органогенные остатки, замещенные кварцем, апатитом, эпидотом и др. минералами, но при этом с сохранившимися морфологическими признаками, достаточно часто встречаются в осадочных и вулканогенно-осадочных породах Урала [3]. Так, в измененных породах Приполярного Урала были обнаружены окремненные остатки водорослей рода *Epiphyton* (см. рисунок, а), которые имеют кустистую ветвящуюся форму слоевища. Вероятно, кустики были прикреплены с помощью слизи к поверхности колонии табулят [5]. Строение слоевища зональное, с короткими веточками, что свидетельствует о ритмичном и быстром процессе осадконакопления. Водоросли этого рода можно сравнить с современными нитчатыми водорослями. Они напоминают некоторые формы рода Rivularia Thur., Desmosiphon maculans Borsi, Gloeothrichia pisum (Ад.) [1]. В срезах колонии табулят также обнаружены остатки сопутствующих зеленых водорослей (см. рисунок, б) [5]. Фоссилии табулят с наросшими in situ водорослями указывают на палеозойский возраст пород. Формирование этих отложений происходило в фотической зоне с нормальной океанической солёностью воды без существенных загрязнений (песок, глина) и хорошей аэрацией. А окремнение органических остатков способствовало лучшей сохранности их.

Замещенные кремнеземом остатки сифонокладиевых водорослей были установлены в измененных вулканитах хр. Малдынырд (Пр. Урал, западный склон). Вероятно, они относятся к



Микрофотографии фоссилий водорослей, Приполярный Урал, хр. Малдынырд: а) псевдоморфно замещенные кварцем слоевища ископаемых водорослей рода *Epiphyton*, шлиф 8/98, кембрий-девон; б) — фрагмент колонии табулят с наросшими слоевищами *Epiphyton*, Т — фрагмент колонии табулят, В — фоссилии водорослей; в) псевдоморфно замещенные кварцем (Q — кварц, Ca — кальцит) таллиты водоросли *Beresellaceae* триба *Catenaellae* Shuysky, 1987, шлиф 24/96, кембрий-девон, слева вверху — увеличенный фрагмент таллита; г) поперечное сечение пучка сифонов водоросли, сифоны выполнены карбонатом и окружены темной хлоритовой каймой, шлиф 104/98

Beresellaceae триба Catenaellae Shuysky [2] (см. рисунок, в). Морфологическое сходство проявляется в субцилиндрической форме таллита с пережимами, со сплошными межсегментными поперечными перегородками, выгнутыми в направлении роста. Окремненные представители рода Catenaellae Shuysky, 1987, были установлены В. И. Парченко в отложениях известняков среднего девона (эйфель), тальтийского горизонта на восточном склоне Приполярного Урала (р. Тыкотлова) [4]. Изучение материала, извлеченного при помощи растворения известняков в уксусной кислоте, имело большое морфологическое и таксономическое значение, так как показало, что даже на одном ветвящемся экземпляре можно было наблюдать изменение диаметра слоевища, толщины поясков, отношения диаметра слоевища к расстоянию между поясками.

Находки остатков сифонокладиевых свидетельствуют, что отложения, в которых были захоронены водоросли, формировались в фотической зоне и тёплых преимущественно морских условиях.

Обильный водорослевой детрит и замещенные кремнеземом остатки палеозойских водорослей: *Tubiphytes obscurus Masl., Anchicodium foscicularis Tchuv., Engonophyllum johnsoni Kon. et Wray, Donezella intertexta Tchuv., Globuliferoporella symetrica (John.)* (определения П. М. Китаева) были обнаружены в кварц-карбонат-хлоритовом алевропесчанике (коллекция М. Е. Притчина, южный склон г. Варсонофьевой, хр. Малдынырд). Там же в образце кварцсерицит-хлоритовой породы при микроскопическом изучении были обнаружены проблематичные минерализованные остатки палеоальгофлоры. Они представляет собой скопление округлых кальцитовых образований, окаймленных хлоритовой каймой (см. рисунок, г), находящихся внутри карбонатной «миндалины». Вероятно, это срез водоросли Siphonales, представляющей собой при жизни пучок обызвествляющихся трубчатых сифонов. Их таллиты — это цилиндрические продольные каналы, в настоящее время заполненные вторичным кальцитом. Сифоны были окружены слизистой оболочкой. По данным [2], ослизнение слоевища, т. е. выделение особых веществ через поры из протопласта на поверхность клетки, выполняющих защитную и питательную функцию, у зеленых водорослей может быть постоянным. Обычно в микробиальноводорослевом сообществе образуются биопленки [1]. В их состав входят слизистые защитные и питательные чехлы бактерий, осажденные аутигенные минералы и захваченные частицы, в том числе, и глинистые. К биопленкам можно отнести и слизистые оболочки сифонов водорослей. Они могли содержать и глинистые частицы, преобразованные впоследствии в хлорит. По данным современных экспериментальных исследований гидротермального замещения карбонатов апатитом установлено [7], что при замещении кальцита и арагонита главную роль играет пористость замещаемого вещества. Кроме того, определенную роль играет и неравномерное просачивание раствора в породе. При более медленном и неравномерном просачивании и фрагментарном замещении [6] в алевропелитах могут сохраняться определимые фрагменты фоссилий, которые могли бы быть разрушены в процессе седиментации. Таким образом, минеральное замещение органических остатков часто сохраняет для идентификации важные морфологические признаки. Благодаря находкам водорослевых фоссилий, таких как зелёные водоросли, можно констатировать, что осадок формировался в зоне проникновения солнечного света (до 200 м). А сифонокладиевые водоросли, к тому же, свидетельствуют о тёплом (тропическом), преимущественно морском бассейне.

Литература

1. Бактериальная палеонтология. М., 2002. ПИН РАН.188 с.

2. Ископаемые известковые водоросли (морфология, систематика, методы изучения). Чувашов Б. И., Лучинина В. А., Шуйский В. П. и др. Новосибирск: Наука, 1987. 225 с.

3. Малахова Н. П. К вопросу о возможности находок органических остатков в метаморфических породах / Органические остатки и проблематичные образования в метаморфических породах Урала. Тр. Ин-та геол. и геох. вып. 138. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. С. 5—13.

4. Парченко В. И. Новые данные о морфологии и систематике палеоберезеллид // Конф. Молодых геологов и геофизиков Урала. Свердловск, 1978. С. 45—46.

5. Сорока Е. И., Леонова Л. В. Окремненные фоссилии кораллов в измененных вулканогенно-осадочных породах хребта Малдынырд (Приполярный Урал) // Лиотосфера, 2004. № 4. С. 111—118.

6. Царёв Д. И. Метасоматоз и конвергенция в петрологии и рудогенезе. М: Наука, 1978. 308 с.

7. Kasioptas A., Geisler Th., Perdikouri Ch., Trepmann C., Gussone N., Putnis A. Polycrystalline apatite synthesized by hydrothermal replacement of calcium carbonates // Geochemica et Cosmochemica Acta, 2011. 75. P. 3486–3500.

Геологическое строение мутновского геотермального района, Южная Камчатка

О. М. Топчиева¹, Т. В. Мостовая¹, В. А. Петровский²

¹Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский; *topchieva2011@mail.ru* ²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *petrovsky@geo.komisc.ru*

Авторы исследуют данную территорию с 2010 года по настоящее время. Изучены космо- и аэрофотоснимки, в том числе топографические карты данного района различных масштабов. На этом этапе обнаружены новые, ранее не выявленные морфологические особенности района исследований. Вероятно, что горы Двугорбая, Скалистая и вулкан Мутновский-1 являются останцами более древнего вулканического комплекса (ВК) (см. рисунок, а, б).

Проинтерпретировав данные других исследователей [1—3, 6, 7], а также собственные результаты [4, 5], были установлены комплексы пород преобладающие в постройке: базальты и андезибазальты (постройка вулкана Мутновский-1); дациандезиты — дациты — риодациты — риолиты (горы Двугорбая и Скалистая) (см. таблицу), а также падение и простирание слоев в ВК.

Гипотетический ВК включает в себя Мутновский геотермальный район. Мутновская гидротермальная система является частью Мутновского геотермального района. Она характеризуется выносом большого количества силикатов и алюмосиликатов, что не типично для небольших проявлений гидротерм. В системе происходит активное формирование халцедоновых россыпей, кахолонгов, опалитов (минералы группы кварца), в том числе монтморил-



Район исследований (А) и часть постройки вулканического комплекса (Б). Сплошной линией обозначен вулканический комплекс; пунктирной — территория Мутновского геотермального района

Место	Nº	Si0 %	TiO %	ALO %	Ea 0 %	EeO%	MnO %	C 0 %	Ma0%	$N_{2} O$ %	K 0%	PO%	n nn	Sum
отбора	образца	3102/0	1102 /0	$A_1^2O_3/c$	1.6503/0	1.60%	WIIIO //		MgO /0	INa2070	K ₂ 070	1 205/0	111111	Sum
г. Двугорбая	D-26	65,10	0,61	13,90	5,38	0,08	0,12	5,19	1,48	3,68	2,04	0,11	н.а.	97,69
	D-27	61,00	0,63	16,70	5,23	0,28	0,12	5,38	2,15	4,31	1,86	0,11	н.а.	97,77
	D-28	65,40	0,62	13,50	5,77	0,33	0,14	7,01	1,22	2,98	2,04	0,09	н.а.	99,10
	D-29	65,30	0,59	13,30	5,36	0,19	0,13	6,01	1,59	3,54	2,14	0,09	н.а.	98,24
	D-30	64,10	0,63	14,00	5,68	0,14	0,13	6,26	1,75	3,49	1,86	0,09	н.а.	98,13
	D-38	65,90	0,35	18,10	1,56	1,15	0,08	3,66	0,97	3,76	2,61	0,07	1,64	99,85
	D-34	60,50	0,79	21,50	0,58	2,34	0,12	3,79	1,03	5,52	2,41	0,21	1,00	99,79
	D-39	63,70	0,38	19,40	2,41	0,62	0,09	4,82	1,02	3,02	2,71	0,07	1,57	99,82
	D-36	64,30	0,38	19,50	2,13	0,83	0,08	4,20	1,16	3,59	2,44	0,06	1,18	99,85
г. Скалистая	S-1p	76,90	0,27	11,70	1,45	0,12	0,05	1,48	0,29	3,68	3,07	0,05	0,34	99,40
	S-2p	77,40	0,26	11,90	0,14	1,17	0,05	1,42	0,28	3,71	3,08	0,04	0,56	100,01
	S-3p	76,80	0,25	11,90	0,60	1,11	0,05	1,42	0,31	3,89	3,11	0,05	0,46	99,95
	ЮМ-1476	60,85	0,58	16,48	3,62	3,22	0,13	5,83	3,41	3,04	1,71	0,11	0,41	99,39
	ЮМ-1472	61,45	0,56	16,82	3,48	2,72	0,13	5,41	2,96	3,06	1,66	0,12	0,28	98,65
	ЧА-56	65,95	0,42	14,96	1,56	1,96	0,09	5,89	1,34	3,89	2,19	0,91	0,37	99,53
	ЧА-68	68,40	0,32	14,39	1,02	1,78	0,16	3,65	1,48	3,74	2,97	0,14	0,21	98,26
	Ча-69	71,50	0,38	12,25	1,23	1,29	0,17	3,17	0,68	3,97	3,03	0,16	0,23	98,06
Мутновский-1	ЮМ-2114	48,55	0,88	22,55	4,65	4,12	0,15	11,27	3,51	2,44	0,48	0,12	0,31	99,03
	ЮМ-1539	48,80	0,91	18,76	3,96	5,34	0,21	9,48	6,24	2,66	0,25	0,13	0,51	97,25
	ЮМ-1538	49,09	0,88	21,76	3,40	5,40	0,15	11,70	3,99	2,60	0,46	0,10	0,10	99,63
	ЮМ-1543	50,06	1,18	19,54	4,47	5,73	0,17	10,18	3,85	3,08	0,43	0,18	0,19	99,06
	ЮМ-1530	50,25	0,88	19,85	6,64	2,00	0,16	10,42	5,09	2,74	0,64	0,13	0,19	98,99
	ЮМ-1540	50,80	1,12	19,15	7,46	2,67	0,19	9,88	4,65	3,09	0,89	0,13	0,07	100,10
	ЮМ-2118	52,02	0,77	18,00	5,51	3,33	0,16	10,45	4,76	2,46	0,45	0,28	1,27	99,46
	ЮМ-2113	53,11	1,12	20,65	2,52	5,16	0,15	9,09	3,11	3,15	0,41	0,26	0,94	99,67
	ЧА-552	58,47	0,82	17,95	3,93	3,37	0,16	6,47	1,81	5,62	0,97	0,22	н.а.	99,79
	ЮМ-1550	58,55	0,98	17,57	2,34	5,38	0,12	6,41	4,02	2,97	1,25	0,24	0,05	99,88
	Сел-1	50,52	1,09	17,75	3,20	7,73	0,16	8,62	7,16	2,41	0,54	0,13	0,58	99,89
	Сел-2	51,56	1,04	22,55	3,27	4,94	0,21	8,56	3,18	2,82	0,59	0,15	0,96	99,83
	Сел-3	50,88	1,36	18,49	5,77	6,32	0,26	7,50	4,78	2,94	0,54	0,18	0,64	99,66
	Сел-4	59,36	1,01	17,87	2,37	2,37	0,16	5,46	2,18	4,32	1,02	0,31	0,71	97,14

Содержание петрогенных окислов (мас. %) в породах ВК

Примечание. Аналитик: Е. В. Карташева, сотрудник Института Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН, химический состав пород изучался с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра (Pioneer, Bruckner). Анализы с маркировкой D и S — данные авторов, ЮМ и ЧА — данные из [8], Сел-1—4 — из [6].

лонитов, алунитов и др., пород с большим количеством железа и глинозема (≥ 25 вес. %) [4, 5].

Авторами выделяется некая новая геологическая структура, объединяющая Мутновский вулкан, горы Двугорбую и Скалистую в одну большую структуру с центром Мутновской парогидротермальной системой. Эта система гораздо сложнее как геологический объект, и является частью зарождающегося полиметаллического месторождения смешанного эндогенно-экзогенного происхождения. Эту гипотезу косвенно подтверждают: ряд геологических признаков и находок в строении территории, наличие мощных зон выноса гелеобразного кремнезема, зон опализации и окремнения по вулканитам со сложно диагностируемым рядом химических элементов (минеральных соединений).

Имеющиеся результаты можно характеризовать в рамках научного объекта, на который не акцентировалось внимание, т. к. на глобальный процесс современного формирования будущих полиметаллических месторождений. Данная гипотеза требует дополнительных комплексных геологических исследований.

Исследования проведены по программе научноисследовательских работ, выполняемых в Камчатском государственном университете имени Витуса Беринга в рамках государственного заказа 2012 года (регистрационный номер НИР: 5.3799.2011). Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-4795.2014.5).

Литература

1. Вакин Е. А., Пилипенко Г. Ф. Мутновский геотермальный район на Камчатке // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. М.: Наука. 1979. С. 36—46.

2. Гриб Е. Н. Состав и условия кристаллизации лав вулканических построек Северо-Мутновской вулканотектонической зоны // Вулканология и сейсмология, 1989 г. № 4. С. 29—42.

3. Лоншаков Е. А. Ряды вулкано-тектонических структур и структурно-вещественные парагенезисы Южной Камчатки // Бюлл. Вулк. Ст. 1979. № 57.

4. Мостовая Т. В., Топчиева О. М., Дунин-Барковский Р. Л., Петровский В. А. Опаловая минерализация на Мутновском вулкане (Камчатка). Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН № 6, 2014. С. 3—6.

5. Мостовая Т. В., Топчиева О. М. Геохимические особенности опалов Мутновского геотермального района, Камчатка. Материалы VII Сибирской научно-практической конференции молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов). Новосибирск, 2014. С. 152—153

6. Селянгин О. Б. Действующие вулканы Мутновского геотермального района — Мутновский и Горелый: история деятельности и эволюция магмопитающих систем // Вулканология и сейсмология. 1999, № 3. С. 3—62.

7. Шарапов В. Н., Симбирев И. Б. и др. Магматизм и гидротермальные системы Мутновского блока Южной камчатки. М.: Наука, 1979.

8. Чащин А. А., Мартынов Ю. А. Петрология пород вулканов Горелый и Мутновский (Южная Камчатка). Владивосток: Дальнаука, 2011 г. 270 с.

Субаквальные сталактитоиды из подземного озера пещеры Шульган-Таш (Южный Урал)

О. Я. Червяцова¹, Л. В. Леонова², С. П. Главатских², Л. Ю. Кузьмина³, А. С. Рябова³

¹ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш», kittary@yandex.ru ²Институт геологии и геохимии УрО РАН, lvleonova@yandex.ru ³Уфимский институт биологии РАН, ljkuz@anrb.ru

Субаквальные сталактитоиды (в зарубежной литературе называемые «pool ngers») и тесно ассоциированная с ними форма «U-loops» — карбонатные образования пещер с однозначно не установленным генезисом, формирующиеся в литоральных зонах пещерных водоемах [1]. Они типичны для пещер Гваделупских гор в США, где впервые были описаны в 1990 году в пещере Лечугия [2]. В настоящее время известны из ряда пещер Германии, Австрии, Швейцарии, Испании [3]. Эти образования рассматриваются как микробиолиты или «биотемы»: минеральные отложения, образованные с ведущим участием микроорганизмов. Их происхождение связывают с кальцификацией нитчатых колониальных форм бактерий [4]. Однако идентифицировать эти микроорганизмы не удавалось ввиду того, что к исследователям попадают как правило минеральные агрегаты со следами активной микробиальной жизнедеятельности.

Находки «субаквальных сталактитоидов» были сделаны в Дальнем верхнем озере пещеры Шульган-Таш (Южный Урал, Республика Башкортостан). Озеро представляет собой подземный слабопроточный водоем площадью около 90 м² с максимальной глубиной до 2 метров. Гидрохимический тип воды гидрокарбонатно-кальциевый,



Субаквальные сталактитоиды Дальнего верхнего озера

общая минерализация 416—450 мг/л, водородный показатель близок к нейтральному (pH 6,8—7,3), содержание магния, сульфатов и хлоридов незначительно (<5 мг/л). Обнаруженные «сталактитоиды» сложены кальцитом [5]. Фотографии агрегатов и электронно-микроскопические изображения (JEOL JSM-6390LV, углеродное напыление) показаны на рисунке 1.

Агрегаты представляет собой сростки сонаправленных по оси удлинения уплощенных кристаллов кальцита. Согласно данным энерго-дисперсионной спектрометрии (Inca Energy 450) в кальците присутствует постоянная примесь железа (до 10.97 вес %), калия (до 2.09 вес %), магния (до 1.3 вес %), встречается титан (до 1.27 вес %) и марганец (до 0.78 вес %). Накопление металлов в кальците (что нехарактерно для исследованных нами типичных форм кальцитовых отложений пещеры) может являться косвенным показателем микробной активности, поскольку адсорбция ионов металлов на бактериальных поверхностях является известным фактом. Но характерных биоморфных филаментарных структур, подобных описанным у американских исследователей [4], нами обнаружено не было возможно это объясняется тем, что мы не исследовали внутренние слои агрегатов (в цитируемой работе их удалось обнаружить только после травления образца соляной кислотой).

В феврале 2016 года нами была сделана неожиданная находка на дальнем берегу Дальнего верхнего озера. В каскадных гуровых плотинах на ручье, вытекающим из озера, были обнаружены нитчатые бактериальные маты, покрывающие сплошным слоем борта и днища гур (рис. 2). Так же в озере вблизи истока ручья были обнаружены ак-



Рис. 2. Микробные маты в гуровых плотинках на ручье, вытекающем из Дальнего верхнего озера

тивные формирующиеся «сталактитоиды» с микробными нитями на концах.

Комплексное исследование обнаруженного бактериального сообщества может пролить свет на генезис «субаквальных сталактитоидов» и носит фундаментальный интерес относительно познания механизмов биогенно-опосредованного минералообразования.

Литература

1. Hill C. A., Forti P. Cave minerals of the world. Huntsville : National speleological society, 1997. T. 238. P. 2. Davies D. G., Palmer M.V., Palmer A. N. Extraordinary subaqueous speleothems in Lechuguilla Cave, New Mexico // National Speleological Society Bulletin, 1990, 52, 70–86.

3. Meyer S., Plan L. Pool-Fingers — eine kaum bekannte Sinterform biogenen Ursprungs // Mitt. Verb. dt. Huhlen-u. Karstforscher, 56 (4), Mьnchen 2010. p. 104—108.

4. Melim L. A., Liescheidt R., Northup D. E., Spilde, M. N., Boston P. J., & Queen J. M. A biosignature suite from cave pool precipitates, Cottonwood Cave, New Mexico //Astrobiology. 2009. T. 9. № 9. C. 907–917.

5. Потапов С.С., Паршина Н.В., Червяцова О.Я. К минералогии пещеры Шульган-Таш (Башкортостан) // Минералогия техногенеза — 2013: Миасс, ИМин УрО РАН. 2013. С. 95—105.

Аминокислоты доманиковых сланцев

С. Н. Шанина, Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shanina@geo.komisc.ru*

Проведены исследования аминокислотного состава и изотопного состава углерода индивидуальных аминокислот (АК) в трех образцах доманикитов, отобранных из разрезов р. Чуть и Шарью, а также в выделенных из них керогенах. Породы двух разрезов являются одновозрастными, характеризуются высоким содержанием органического вещества (ОВ) и его повышенной битуминозностью. Согласно данным пиролиза Rock-Eval породы из разреза Шарью содержат несколько более зрелое ОВ. Накопление ОВ типично морского происхождения в изученных разрезах доманика проходило в условиях аноксии фотического слоя вод палеобассейна, что доказано присутствием здесь изотопно тяжелых производных изорениератена.

Идентификация и определение содержания аминокислот в образцах выполнены на газовом хроматографе GC-17A (Shimadzu, капиллярная колонка Chirasil-L-Val). Изотопный состав углерода производных аминокислот определён с помощью массспектрометра DeltaVAdvantage (ThermoFinnigan) соединенного с газовым хроматографом TraceGC 2000 (ThermoFinnigan, капиллярная колонка DB-5). Пересчет полученных значений изотопного состава производных аминокислот на исходные аминокислоты производили по формуле [1]: $\delta^{13}C_c =$ $= 1/n_c(n_{cd}\delta^{13}C_{cd} - n_d\delta^{13}C_d)$, где п — число атомов углерода, с — аминокислота, d — изотопная поправка, сd — производное аминокислоты.

Установлено, что общее содержание АК в выделенных керогенах выше, чем в исходных породах (см. таблицу). Среди изученных сланцев самые низкие концентрации АК характерны для образца, отобранного на р. Чуть. В групповом составе аминокислот сланцев преобладают алифатические и кислые аминокислоты. В керогенах наблюдается снижение аминокислот с алифатическими группами при увеличении кислых. По-разному ведут себя гидроксильные аминокислоты. В керогене р. Чуть их содержание увеличивается, по сравнению с цельной породой, а в доманикитах р. Шарью наоборот — падает. Выявленные отличия в аминокислотном составе, скорее всего, связаны с разрушением минеральной составляющей породы при ее кислотной обработке в ходе выделения керогена, приводящей к частичному удалению тех или иных соединений. Появление в керогене таких аминокислот, как 4ABA, 5AVA, также возможно связано с процессом его выделения из породы, поскольку обычно эти АК образуются при термальном воздействии.

Изотопный состав углерода девяти индивидуальных аминокислот в образцах доманика представлен на рисунке. Для всех образцов сохраняется тенденция, выявленная ранее для биологических объектов и природных битумов [1]:изотопически тяжелой аминокислотой по углероду является глицин, а изотопическилегкой — лейцин.

Установлено, что значения δ¹³С индивидуальных АК для всех трех объектов схожи. Это, скорее всего, свидетельствует о том, что ОВ отложений доманикового типа Тимано-Печорской провинции образовалось из однотипного органического вещества, что подтверждается результатами анализа биомаркеров и изотопного состава углерода индивидуальных алканов битумоида [2].

В керогенах практически для всех аминокислот наблюдается небольшое утяжеление $\delta^{13}C_{_{AK}}$ по-



Изотопный состав углерода аминокислот в сланцах доманика и выделенных керогенах. Ala — аланин, Gly — глицин, Val — валин, Leu — лейцин, Pro — пролин, Asp — аспарагиновая кислота, Glu — глутаминовая кислота, Phe — фенилаланин, Lys — лизин

Содержание и распределение аминокислот в изученных исходных сланцах и выделенных из них керогенах

Покороточи	Ч-1,	Чуть	Ш-38-39	, Шаръю	Ш-40-41, Шаръю		
Показатель	сланец	кероген	сланец	кероген	сланец	кероген	
Содержание АК, мг/г	0.038	0.055	0.051	0.062	0.071	0.14	
Групповой состав АК, %							
алифатические	50.7	36.0	45.0	41.4	35.4	35.6	
кислые	19.9	23.5	26.2	32.3	24.1	31.2	
гидроксильные	6.9	16.2	10.5	4.4	13.7	7.6	
ароматические	8.2	7.7	5.5	7.3	12.9	8.2	
основные	3.9	5.1	3.2	4.8	7.1	6.0	
ИМИНО	7.1	8.4	8.2	8.0	6.6	7.8	

сравнению с аминокислотами пород, что вероятно также может быть связано с дифференциацией этих соединений при кислотной обработке породы при выделении керогена.

При сравнении изотопного распределения углерода аминокислот изученных сланцев с изотопными распределениями углерода аминокислот объектов сформированных из морского и гумусового органического вещества [3] установлено, что OB доманика Печорского бассейна относится к органическому веществу морского типа, что не входит в противоречие с другими данными по этим отложениям.

Исследования выполнены на аналитическом оборудовании ЦКП «Геонаука» и проводились при поддержке Программ фундаментальных исследований УрО РАН № 15-18-5-5 и 15-18-5-42.

Литература

1. Шанина С. Н., Бушнев Д. А. Изотопный состав углерода аминокислот твердых битумов // ДАН, 2014. Т. 456. № 5. С. 586—590.

2. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия, 2015. Т. 55. № 5. С. 375—382.

3. Keil R. G., Fogel M. L. Reworking of amino acid in marine sediments: Stable carbon isotopic composition of amino acids in sediments along the Washington coast // Limnol. Oceanogr., 2001. V. 46(1). P. 14–23.

Особенности определения остаточных напряжений в алмазе по КР-спектрам включений углеродного вещества

С. И. Исаенко

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; s.i.isaenko@gmail.com

Известно, что положение линий и полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) минералов зависит от множества факторов, главными из которых являются температура образца при регистрации, нагрев точки анализа при воздействии лазерного пучка, давление, при котором находится анализируемая область. По смещению положения G-полосы высоко-кристаллического графита, находящегося в виде включения в алмазе, теоретически можно оценивать остаточное напряжение, при котором оно находится в алмазе. При этом, исходя из теоретических предпосылок, предполагается, что остаточное напряжение должно проявляться и в алмазной матрице вокруг включения. При этом необходимо учитывать, что если углеродное вещество (УВ) включения является слабо-упорядоченным или дефектным графитом, то сдвиг G-полосы может быть вызван не столько остаточным напряжением, сколько разупорядочением структуры самого включения, так как с ростом разупорядочения увеличивается и сдвиг G-полосы. С целью установления корректности определения остаточного напряжения по сдвигу G-полосы УВ было произведено исследование сдвига G-полосы включений УВ и его влияния на отклик алмазной матрицы, проявляющейся в сдвиге линии T_{2g} в спектрах KP.

Методом рамановской спектроскопии нами исследована представительная выборка россыпных алмазов р. Б. Щугор, р. Б. Колчим, (Пермский Край, Красновишерский район), состоящая из 74 кристаллов (коллекция ВСЕГЕИ, СПб, Л. И. Лукьянова). Исследования проводились на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR 800 (Horiba, Jobin Ivon) в ЦКП «Геонаука», ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар.

Изучены включения УВ в кристаллах алмаза, находящиеся на различной глубине и имеющие в одних случаях четкие кристалло-морфологические очертания гексагональных кристаллов графита, в других — облаковидные очертания при отсутствии каких-либо четких границ, а также включения, выполняющие трещины [1].

Во всех спектрах КР углеродных микровключений отчетливо выделяется высокоинтенсивная линия, соответствующая моде алмаза T_{2g} (1332 см⁻¹ при н.у.), и малоинтенсивные полосы УВ, кроме того, КР спектры, как правило, осложнены интенсивной люминесценцией центров — 493, 504, 638, 710, 742, 787 нм и др. Условно все спектры УВ в



Рамановский сдвиг линии алмаза, 1/см

Частота встречаемости полос G+D', G в соответствующем интервале сдвигов линии алмаза в КР-спектрах включений УВ

диапазоне 1200—2000 см⁻¹ можно разбить на два типа. В первом случае отчетливо наблюдается T_{2g} мода алмаза (1331.1—1334.3 см⁻¹) и G-полоса включения УВ (около 1582—1600 см⁻¹). Во втором типе спектров, помимо перечисленных выше наблюдается D'-полоса (1619—1627 см⁻¹) в виде плеча Gполосы. Известно, что D'-полоса начинает проявляться в спектрах слабо-упорядоченных графитов и исчезает в высоко-кристаллическом графите.

Проведен анализ зависимости положения линии алмаза от положения полос G и G+D' в KP спектрах, отражающий отклик алмазной решетки на включение. На рисунке представлена частота встречаемости комбинаций полос G и D' и соответствующий им сдвиг линии алмаза, разделенный на три диапазона: 1) < 1331.8 см⁻¹ — соответствующий остаточному растяжению решетки алмаза; 2) 1331.8—1332.2 см⁻¹ — диапазон без напряжений решетки, 3) > 1332.2 см⁻¹ — диапазон соответствующий остаточному напряжению решетки алмаза. Так для включений с D'-полосой в КР спектре характерно в сумме 100 % попадание в область либо растяжений, либо напряжений решетки алмаза вокруг включения и полное отсутствие попадания в диапазон без напряжения решетки алмаза, в отличие от 54 % спектров КР включений, где отчетливо выделяется лишь одна G-полоса. Напротив, для 46 % включений без D'-полосы в КР спектре характерно отсутствие отклика алмазной матрицы. Кроме того, наибольший сдвиг линии алмаза (1334.3 см^{-1}) характерен именно для спектров включений с D'-полосой, в то же время как наибольший сдвиг в спектрах без D'-полосы составляет 1333.9 см⁻¹.

Анализ полуширины (FWHM) G-полосы в КР спектрах и отклик матрицы алмаза показал, что в спектрах без D'-полосы полуширина G-полосы принимает значения от 14 до 62 см⁻¹, соответственно в спектрах с D'-полосой — от 19 до 35 см⁻¹. При этом зависимости реакции алмазной решетки от полуширины G-полосы не обнаружено — отклик матрицы может быть существенным либо неразличимым как при малой, так и при большой полуширине G-полосы. Изначально предполагалось, что с увеличением кристалличности графита (полуширина G-полосы уменьшается) отклик матрицы будет расти, а с ростом разупорядочении графита (полуширина G-полосы увеличивается) уменьшаться.

Таким образом, реакция алмазной матрицы на включения УВ различается в зависимости от упорядоченности УВ, проявляющейся в виде D'-полосы в КР спектре. Отклик алмазной решетки на включение выражен в два раза отчетливее в тех случаях, где D'-полоса выделяется в виде плеча G-полосы в спектрах КР. Для спектров КР представляющих УВ только G-полосой в половине случаев характерно отсутствие отклика алмазной решетки на включение. Поэтому для корректной оценки остаточного напряжения по включениям УВ в алмазе в первую очередь необходимо рассматривать спектры с D'-полосой. Если D'-полоса в спектре не выражена, то следует учитывать отклик алмазной матрицы — сдвиг линии алмаза. Оценка остаточных напряжений только по положению Gполосы дает значения, завышенные в 1.5-2 раза относительно КР спектров с G+D'-полосами.

Литература

1. Шумилова Т. Г., Исаенко С. И., Шеманина Е. И., Лукьянова Л. И. Оптическая анизотропия и микровключения минералов в алмазе трубки Мир // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН № 4. Сыктывкар 2010. С. 5–8.
7. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования

Изменение фазового и структурно-химического состояния компонентов синтетической породы (СП) в гидротермальных условиях

В. В. Акимов, К. Ю. Арсентьев ИГХ СО РАН, Иркутск; vladlen_akimov@mail.ru

Предлагаемая нами концепция СП направлена на экспериментальное моделирование поведения благородных металлов (БМ) при образовании месторождений черносланцевого типа. При этом акцент делается на изучение генетической связи между фазовым, структурно-химическим состоянием (химической активностью поверхности, дефектностью, удельной поверхностью, пористостью) компонентов СП (минералами-концентраторами БМ) и формами вхождения в них БМ. На данном этапе нами было изучено поведение компонентов СП в гидротермальных условиях.

В большинстве случаев минералами-концентраторами БМ являются сульфиды (пирит, арсенопирит, халькопирит и др.), кварц и углеродистое (графитизированное) вещество. Поэтому для экспериментального моделирования были выбраны пирит (месторождение Сухой Лог), суперкварцит (Бурал-Сардыкское месторождение кварцитов) и графитовый высокодисперсный порошок марки МПГ-1. Для обеспечения определенной дисперсности и структурно-химического состояния минералов они были механически диспергированы в шаровой планетарной мельнице: кварцит в течение 20, 40, 60 и 120 мин.; пирит — 15, 30 и 60 мин.

Синтетическая порода состояла из пяти слоев: трех графитовых, между которыми располагался слой пирита или кварцита ($\|C\|$ - $\|FeS_2\|$ - $\|C\|$ - $\|SiO_2\|$ - $\|C\|$). СП помещалась в кварцевую трубку с внутренним диаметром 5мм и слегка прессовалась. Четыре золотых ампулы с образцами СП заполнялись дистиллированной водой и запаивались. Эксперименты проводили в термоградиентных условиях при T = 450 °C в центре ампулы и P = 1 кбар в течение 6 сут (1 сутки на ввод в режим).

До и после опыта компоненты СП исследовались методами рентгеноструктурного (РСА — определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, нм) и величины микродеформаций ($\varepsilon = \Delta a/a$, %; а — эффективный параметр кристаллической



Данные СЭМ и оптической микроскопии исходных механически диспергированных кварцита (**a**) и пирита (**b**). Кварцит (**б**) и пирит (**г**), прошедшие гидротермальную обработку при T = 450 °C, P = 1 кбар в течение 6 суток (1 сутки на ввод в режим). Отчетливо видна агрегация диспергированных частиц кварцита и пирита при механическом диспергировании, которая не сохраняется после гидротермальной обработки

Таблица 1

t, мин	ЛД — ИМД	РСА — ИМД		$PCA - \Gamma T$		
	D, µм	ε, %	ОКР, нм	ε, %	ОКР, нм	№ ампулы
0	30.0	0.07	90,1	<0.01	61.5	1
15	< 0.3	0.13	49.3	—	—	—
30	< 0.3	0.20	43.0	0.08	43.0	4
60	<0.3	0.23	25.5	< 0.01	32.0	2
00	\0.5	0.23	23.5	< 0.01	35.0	3

Размерные и микроструктурные параметры исходных механически диспергированных (ИМД) и гидротермально обработанных (ГТ) пиритов. D — положения максимумов распределения частиц по размерам по данным ЛД

Таблица 2

Размерные и микроструктурные параметры исходных механически диспергированных (ИМД) и гидротермально обработанных (ГТ) кварцитов. D — положения максимумов бимодального распределения частиц по размерам по данным ЛД

	ЛД — ИМД		РСА — ИМД		ΡCΑ – ΓΤ		
ι, мин	D ₁ , μм	D ₂ , μм	ε, %	ОКР, нм	ε, %	ОКР, нм	№ ампулы
0	35.0	150.0	< 0.01	47.0	< 0.01	50.0	1
20	1.8	отсутствует	< 0.01	35.0	—	—	—
40	1.8	30.0	0.08	34.0	< 0.01	41.0	3
60	1.8	25.0	0.08	31.0	—	—	—
120	<0.3; 3.0	25.0	0.1	28.0	<0.01 <0.01	38.0 39.0	2 4

решетки)) и рентгенофазового (РФА) анализов, сорбции-десорбции азота (метод БЭТ), анализом лазерной дифракции (ЛД), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты исследования приведены на рисунке и в табл. 1 и 2.

Механическое диспергирование пирита и кварцита приводит к формированию достаточно развитой дефектной структуры (см. табл. 1 и 2). На начальных этапах дефектообразование идет в основном за счет фрагментации ОКР, в дальнейшем за счет пластической деформации. В целом величины ОКР и є для кварцита сопоставимы с аналогичными значениями для других механически активированных силикатов или алюмосиликатов. Для пирита эти параметры оказались, на наш взгляд, неожиданно высокими, поскольку пластическая деформация не характерна кристаллов пирита, но в данном случае именно она дает основной вклад в процесс дефектообразования.

После вскрытия ампул внешний осмотр показал, что в разных ампулах были созданы существенно разные физико-химические условия. Это выражалось в разной степени протекания реакции стенок кварцевой трубки с компонентами СП. В одних случаях она почти полностью прореагировала (распалась на отдельные тонкие волокна), в других осталась в исходном состоянии. Также в отдельных случаях наблюдались повышенные содержания элементарной серы. Поскольку фазовый состав СП во всех ампулах был одним и тем же, а отличался только размерными характеристиками частиц и структурно-химическими свойствами пирита и кварцита, то можно сделать вывод, что вариабельность физико-химических условий существования СП можно повысить, используя даже только один механически активированный компонент СП.

Гидротермальная обработка компонентов СП приводит почти к полному снятию микродеформаций и увеличению величины ОКР. Такое поведение параметров ОКР и є характерно для процессов отжига дислокаций в блочных кристаллах или при перекристаллизации по механизму «Оствальдова созревания». Возможно, эти механизмы действуют одновременно.

Таким образом, свойства компонентов СП существенно меняются в гидротермальных условиях. Однако, стартуя из разных структурно-химических состояний, они стремятся, в конечном счете, к близким с точки зрения термодинамики состояниям. Стадийность или «структурно-химический» путь таких превращений могут приводить как к изоморфному концентрированию БМ на дефектах, так и к «сбрасыванию» в виде нано- или субмикронных частиц избыточных содержаний БМ при формировании более совершенных кристаллов.

Работы проводятся в рамках гранта РФФИ № 16-05-00406.

О распределении интерстиционного азота в синтетических алмазах, полученных методом температурного градиента (система Fe-Ni-C)

Ю. В. Бабич, Ю. Г. Гартвич

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск; babich@igm.nsc.ru; julia@igm.nsc.ru

Установление наиболее мобильной, интерстиционной формы азота в алмазах, выращенных в Ni(Co)-содержащих системах [1—2], позволяет предполагать возможность реализации «интерстиционного» механизма агрегации азота в алмазах с примесями переходных металлов. Для изучения этого вопроса в данной работе, с использованием методик FTIR-спектроскопии (включая ИК-картирование), проведено исследование распределения азота в виде интерстиций в синтетических алмазах никельсодержащей системы с учетом локального состояния агрегирования.

Экспериментальная часть работы по росту монокристалла алмаза проведена методом температурного градиента в системе Fe-Ni-C на аппарате высокого давления типа «БАРС». Присутствие азота в системе связано с наличием атмосферного азота в адсорбированном состоянии в элементах ячейки высокого давления. При этом основными формами азотной примеси в синтетических алмазах являются: С-форма (одиночный замещающий атом азота), А-форма (два атома азота в соседних замещающих позициях) и С+ форма (одиночный замещающий атом азота в зарядовом состоянии +1). На предварительном этапе было установлено, что ИК-пик при 1450 см⁻¹, связанный с интерстиционным азотом, преимущественно проявляется в спектрах кристаллов с развитыми октаэдрическими формами роста, которые получены в обогащенных никелем системах при относительно повышенных температурах около 1500 °С. С учетом данной специфики с использованием растворителя Fe₁₀Ni₉₀ ат. % при $P = 6.0 \ \Gamma \Pi a$, $T = 1470 \ ^{\circ}C$ был выращен кубоктаэдрический монокристалл алмаза, предварительный анализ которого показало присутствие в нем как всех основных форм азота, так и ИК-пика 1450 см⁻¹, связанного с интерстиционным азотом. Для последующего изучения из полученного монокристалла была изготовлена пластина по плоскости ромбододекаэдра толщиной 0.5 мм. ИК-исследование состава азотных дефектов проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex-70 с микроскопом Hyperion 2000. Спектры снимались по площади всей пластины с шагом около 150 мкм при диафрагме 50 мкм. Разложение спектров на азотные компоненты и анализ интенсивности пиков производили с помощью специализированной программы пакетной обработки спектров [3].

По ИК-данным общее суммарное содержание азотных дефектов в исследованной пластине варьирует в интервале 200-400 at. ppm. При этом кубические сектора роста азот не содержат, а в октаэдрических сектрах роста максимальные концентрации азота в виде С-дефектов доходят до 300 at. ррт, А-дефектов — до 380 at. ppm и азота в форме C^+ — до 39 at. ppm. Наибольшая интенсивность пика 1450 см⁻¹ в максимуме составляла около 0.16 см⁻¹ (интегральная — около 1.8 см⁻²). Данные ИК-картирования показали проявление азота в форме интерстиций исключительно в октаэдрических секторах роста в областях активной трансформации С-дефектов в А-дефекты, что подтверждает связь его образования с процессом С=>А агрегирования [1]. Анализ зависимости интенсивности пика 1450 см⁻¹, связанного с азотом в форме интерстиций, от степени агрегирования азота показал, что в процессе агрегации азота происходит не только возникновение, но и, синхронное с окончанием С=>А трансформации, исчезновение интерстиционного азота. Следовательно азот в данной форме расходуется, т. е. непосредственно вовлечен в процесс С=>А трансформации и не является побочным продуктом этого процесса, что не исключалось ранее [2]. В целом, установленные особенности распределения азота в форме интерстиций, хорошо согласующиеся с его поведением в качестве промежуточного состояния при преобразовании дисперсного азота в А-дефекты, являются весомыми экспериментальными аргументами в пользу реализации «интерстиционного» механизма миграции азота при агрегировании в алмазах с ионами переходных металлов. В работе также обсужден возможный механизм образования азотных интерстиций с участием переходных металлов.

В заключение отметим, что, применительно к естественному алмазообразованию, подтверждение интерстиционной миграции азота в алмазах с ионами переходных металлов позволяет предполагать более высокую скорость агрегации азота для некоторых групп природных кристаллов, например, для алмазов типа IaA — IaAB, принадлежащих к ультраосновному парагенезису с относительно повышенным содержанием примеси никеля.

Данная работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-05-04633а).

Литература

1. Kiflawi I., Mainwood A., Kanda H., Fisher D. Nitrogen interstitials in diamond // Physical Review, 1996. V. B54. P. 16719–16726.

2. Fisher D., Lawson S. C. The effect of nickel and cobalt

on the aggregation of nitrogen in diamond // Diamond and Related Materials, 1998. V. 7. P. 299–304.

3. Бабич Ю. В., Бабич И. Ю. Пакетная обработка ИК-спектров алмаза для решения минералого-геохимических задач // Геохимия, 2012. Т. 50. № 8. С. 794—800.

Взаимосвязь «плавкость — твердость — теплопроводность» в оксидных кристаллах и минералах

Б. И. Кидяров

Институт физии полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН; kidyarov@isp.nsc.ru

Известна эмпирическая взаимосвязь твердости (H_s), и теплопроводности (k) совокупности оксидных минералов и кристаллов с их температурой плавления (T_m) [1-2]. В данной работе продолжен анализ взаимосвязи наивысших величин H_s, и k с T_m при сопоставлении их в близких температурных условиях ~ 25 °С для простых и бинарных кристаллов оксидов [1]. Для этого нами составлена выборка парных данных о величинах Н_е и k из литературных источников [1-2], и «Web of science 1980—2015», на основе которых построены их корреляции с температурами плавления, T_m: $k = f(T_m)$, кривая 1, $H_s = f(T_m)$, кривая 2, см. рисунок. Несмотря на заметный разброс значений Н_s и k для нечеткого множества оксидных кристаллов, видно, что их верхние огибающие линии являются немонотонными. Острые и пологие экстремумы H_s наблюдаются при ~ 1250 K ($4ZnO\cdot 3B_2O_3$) [4], 2013 K (α-Ga₂O₃), 2320 K (α-Al₂O₃), 2573 K (Cr₂O₃) и 2842 K (BeO), 3063 K (HfO₂, D_{4b}, H_s = 8.5). В интервале температур 273÷2842 К твердость Н_s в основном возрастает. При этом наиболее тугоплавкие минералы кальцоксид, CaO, и торианит, ThO₂ $(2860 > T_m > 3573 \text{ K})$ не являются наиболее тепло-



проводными и твердыми. Функция $H_s = F(T_m)$ имеет верхнюю «полку» (максимум) при $H_s \sim 9$ в интервале температур плавления 2320—2843 °С ($Al_2O_3 - BeO$, см. рисунок). Наиболее твердый простой оксид Cr_2O_3 в природе образует минерал эсколаит, $T_m = 2300$ °С, $H_s > 9$. На верхней полке и вблизи нее располагаются также кристаллы многих оксидов редкоземельных элементов (Rz_2O_3), иттрия, скандия и галлия, выращенные и изученные только в течение последних 20 лет.

Кристаллы наиболее твердых оксидов являются в основном центросимметричными: ромбические D_{3d}, и кубические O_h, или T_h. Однако твердый, и наиболее теплопроводный кристалл оксида ВеО (бромеллит) имеет нецентросимметричную структуру, С_{бу}. Локальный максимум «k» при 925 К соответствует моноклинному (C_2) кристаллу U_2O_3 (k = 28 вт/мK), а при $T_m = 3573 \text{ K} - кубическому$ кристаллу MgO, минерал периклаз ($k = 60 \text{ вт/м} \cdot K$). Теплопроводность тригональных кристаллов оксидов Cr_2O_3 и Al_2O_3 , и оксидов редкоземельных элементов достигает k ≈ 40—50 — Вт/м·К. Теплопроводность ВеО на пол-порядка выше величины теплопроводности кристаллов всех других оксидов, и сопоставима с величиной теплопроводности ограниченного числа кристаллов тугоплавких не- оксидных соединений: карбида кремния, бета — нитрида кремния Si₃N₄, нитрида алюминия, нитрида галлия (k = 230 Вт/м·К), алмаза (H_s = 10, k = 1000 Вт/мЧК, Т_m ≈ 4000 К), а также меди [2].

Уникальным твердым кристаллом из бинарных оксидов является относительно легкоплавкий (или разлагающийся до плавления, $T_m < 1250$ K) метаборат цинка, $4ZnO\cdot 3B_2O_3$, твердость нецентросимметричных кубических кристаллов которого неожиданно оказалась выше H_s всех других оксидных минералов (H_s > 9) [3]. Поскольку до сих пор условия роста его крупных кристаллов не выявлены, а высокопрочная керамика не получена, то эта научная и технологическая проблема является актуальной для широкого круга междисциплинарных исследований в минералогии, теплофизике, физике конденсированного состояния и физической химии [3—4]. Решение этой задачи современного материаловедения, несомненно, необходимо для понимания взаимосвязи «состав-структура-свойства» оксидных кристаллов, и расширит возможности создания новых лазерных, абразивных, ювелирных, и других материалов, включая различные гетероструктуры для микроэлектроники и оптоэлектроники.

Литература

1. Кидяров Б. И. Взаимосвязь «длина связи — температура плавления — твердость» оксидных кристаллов // Материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». 17—20 мая 2011 г. Республика Коми, Россия. Сыктывкар: Геопринт. С. 62—64.

2. Палчаев Д. К. О связи фононной теплопроводности с коэффициентом теплового расширения // Теплофизические свойства веществ. Труды VIII Всесоюзной конференции. Под ред ак. В.Е. Накорякова. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН СССР, 1989. Ч. II. С. 152—156.

3. Губина Ю. К., Белоконева Е. Л. Электронная плотность и химическая связь в ультрамаринах // Доклады академии наук, 2001. Т. 376, № 5. С. 662—66.

4. Бондаренко О. С., Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В. // Доклады академии наук, 1987. Т. 241, № 4. С.815—817.

Влияние перегрева, материала контейнера и минеральных затравок на кинетику нуклеации в водных растворах нитрита калия

Б. И. Кидяров¹, К. Е. Зарубина²

¹Институт физии полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск; *kidyarov@isp.nsc.ru* ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Кристаллизация из растворов в промышленных условиях и в природе протекает при гетерогенном зарождении нанозародышей на стенках контейнера или на других минералах, входящих в окружающую породу. Поэтому экспериментаторам, и технологам необходимо знать изменение ширины области метастабильности растворов, и расплавов в реальных условиях их кристаллизации [1-4]. Примером подобного исследования является детальное изучение влияния различных гетерогенных добавок на кинетику кристаллизации газогидратов в различных растворах [5]. В данной работе проведено системное статистическое исследование влияния перегрева раствора нитрита калия (ΔT^+) на кинетику нуклеации его кристаллов в стеклянных, и в других сосудах, как в чистых растворах, так и в присутствии минеральных затравок. Исследование проведено в специальном термостате, в 20-ти стеклянных сосудиках с раствором объемом 2 мл, закрытых сверху 4-х кратной лупой из оргстекла при подсветке снизу рассеянным светом. Показано, что достигаемые переохлаждения растворов имеют большой разброс, а наиболее заметно величина $\Delta T_{\rm m}$ возрастает для последней кристаллизуемой пробы с увеличением ΔT^+ до 6—7 °С ($T^+ = 60-61$ °С) (линия 4 на рисунке). Здесь линии 1-3 обозначают первую, среднюю, и предпоследнюю кристаллизуемую пробу, линия

5 — превращение KNO₂ \leftrightarrow KNO₂ \circ 0.5H₂O (t_c = -8.9 °C), линия 6 — фазовый переход «тригональный (D_{3d}, P3m1) \leftrightarrow кубический (Fm3m) KNO₂, (t_c = 47). Видно, что температура начала кристаллизации t_c для растворов KNO₂ в стеклянных сосудах при T⁺ = 58 °C уменьшается до t_c = -8 ÷ -9 °C. Далее переохлаждения ΔT_m растворов все еще возрастают с



Зависимость температуры начала кристаллизации проб растворов нитрита калия от температуры перегрева T^+ (выдержка в перегретом состоянии $t^+ = 16$ часов, марка соли — XЧ)

увеличением перегрева T⁺ до 60—61 °C, а затем в среднем остаются постоянными, изменяясь на 2— 4 °C до перегрева 21 °C, и достигая максимального значения $\Delta T_m = 78$ °C при T⁺ = 66 °C (см. рисунок).

Показано, что в сосудах из корунда, плавленого кварца, а также при наличии минеральных затравок и перегреве $\Delta T^+ = 3 - 4 \degree C (T^+ = 57 \div 58 \degree C),$ зарождение твердой фазы происходит при меньших переохлаждениях, чем в стеклянных сосудах с чистым раствором ($t_c = -8 \div -9$ °C) (см. рисунок). В частности зарождение KNO₂ наблюдается в корундовых тиглях и в сосудах из плавленого кварца при $t_c \sim +11 \degree C$, $\Delta T_m = 43 \degree C$, в то время как в пластмассовых сосудах в этих условиях зарождение кристаллов не наблюдалось и при $t_c < -14 \ ^{\circ}C (\Delta T_m >$ 68 °С). Однако в присутствии затравочных зерен некоторых оксидных минералов кристаллизация растворов в стеклянных сосудах начинается раньше при
t_c = $-4 \div + 14$, $\Delta T_m = 47 \div 58$ °С. При этом зарождение происходит именно на затравке. Величины t_с составили для затравок минерала александрита (BeAl₂O₄) — $t_c \sim +14$ °C, для кристалликов боратов LBO (LiB₃O₅), или BBO (BaB₂O₄) — $t_c \sim +11 \degree C$, для минерала кальцита (CaCO₃) — $t_c \sim -1 \div -4 \degree C$.

Ранее зависимость переохлаждения расплавов и растворов неорганических и органических веществ от их перегрева (эффект «памяти») изучена в работах [1—2] и в других. Однако «активность» минералов при гетерогенном зарождении солей из растворов пока фактически не изучена.

Литература

1. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Избранные статьи. Ред. академика Г. В. Курдюмова. Киев: Изд-во АН УССР. 1956. 568 с.

2. Кидяров Б. И., Дроздова О. В. Влияние перегрева на кинетику зародышеобразования в водных растворах солей калия // Журн. физ. Химии, 1992. Т. 66, № 12. С. 3119—3123.

3. Кидяров Б. И. Закономерности образования кристаллов в растворах 1—1 электролитов // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания (Сыктывкар, 22—24 июня 2005 г.) / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 370—372.

4. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов в водных растворах солей аммония // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания (Сыктывкар, 22—24 июня 2005 г.) / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 373—375.

5. Nesterov A. N., Reshetnikov A. M, Manakov A. Yu., Rodionova T. V., Paukshtis E. A, I. P. Asanovc, Bardakhanov S. P., Bulavchenko A. I. Promotion and inhibition of gas hydrate formation by oxide powders // Journal of Molecular Liquids, 2015. V. 204. P. 118–125.

Стандартная свободная энергия Гиббса (Д_гG°_{298,15к} Дж/моль) ионов бария в водном растворе

В. А. Копейкин

Ухтинский государственный технический университет, Ухта; vkopeikin@ugtu.net

Барит — сульфат бария BaSO₄, широко применяется в нефтяной промышленности как утяжелитель бурового раствора (плотность барита 4,5 г/см³). Кроме этого, барит используется в антифрикционных сплавах, добавляют его в материалы, защищающие от радиоактивного излучения, входит барит в состав красок (баритовые белила, липотон). Соединения бария применяются при получении перекиси водорода, в пиротехнике, в кожевенной промышленности.

В Воркутинском районе Республики Коми разрабатывается Хойлинское стратиформное баритовое месторождение. Витерит — карбонат бария, ВаСО₃, низкотемпературный, гидротермальный, встречается значительно реже барита.

Кларк Ва в земной коре 0,065 % [1]. Главная масса бария рассеяна в изверженных (кислых и щелочных) и осадочных породах (глинах и глини-

стых сланцах). Всех больше бария в кислых и осадочных породах (≥ 0.08 %).

Для бария характерен совершенный изовалентный изоморфизм со Sr^{2+} и несовершенный изовалентный изоморфизм с Ca^{2+} , Pb^{2+} и Ra^{2+} . Гетеровалентный несовершенный изоморфизм наблюдается с K^+ , Sc^+ и Ce^{3+} . За счет гетеровалентного изоморфизма с калием барий входит в состав слюд и калиевых полевых шпатов.

Наиболее типичная степень окисления — Ва²⁺ (радиус иона 0,134 нм, координационное число (кч) — 6, и 0,143 нм, кч — 10).

В практике добычи нефти и газа отмечаются случаи радиоактивного загрязнения бурового оборудования и бурового шлама. Радий, образующийся за счет радиоактивного распада урана и тория, содержащихся в минералах горных пород, накапливается в нефтяных ловушках. В самих нефтях он растворяется плохо и накапливается в пластовых водах. При вскрытии залежи или при выходе этих вод, содержащих ионы хлора, образуется хлорид радия — RaCl₂, который хорошо растворим, и движется вместе с пластовыми водами к забою скважины.

При контакте с окислительной обстановкой имеющийся в залежи растворённый сероводород окисляется в серную кислоту, давая анион SO_4^{2-} . Поскольку буровые растворы практически всегда содержат утяжелитель — барит (а часто и примесь витерита — BaCO₃), то в буровом растворе имеется катион Ba²⁺. При контакте бурового раствора с водами, содержащими анион SO_4^{2-} , возникает уже новообразованный барит — BaSO₄, в кристаллическую решетку которого, за счет одинакового заряда ионов (Ra²⁺ и Ba²⁺) и близости размеров ионных радиусов (rRa²⁺ = 0,143 нм при кч 6 и 0,152 нм при кч 10) и входит радий, давая радиобарит (Ba,Ra)SO₄.

Этот новообразованный в скважине радиобарит даёт сильное г-излучение и отлагается на нефтяном оборудовании в виде тончайших плёнок. Попадает этот радиобарит в виде тонкодисперсной взвеси и в буровой раствор. Количество радия определяется минералогией нефтеносных толщ и подстилающих пород, а также продолжительностью эксплуатации скважины и нефтяного оборудования. Поэтому следует вокруг каждой скважины проверять наличие радиоактивного загрязнения за счет этого радиобарита.

Значения стандартной свободной энергии	Гиббса
(Дж/моль) для ионов бария в водном рас	гворе

Ион (р-р)	$\Delta_{\rm f} { m G}^{\circ}_{298,15{ m K}}$ Дж/моль
Ba^{2+}	-560784
$Ba(SO_4)^{o}$	-1317399
$\operatorname{Ba}(\operatorname{SO}_4)_2^{2-}$	-2066766
$Ba(S_2O_3)^{\circ}$	-1096663
BaOH^+	-721071
Ba(OH) ₂ °	-878276
Ba(OH) ₃ ⁻	-1030630
BaHCO ₃ ⁺	-1150508
Ba(HCO ₃) ₂ °	-1738063
Ba(CO ₃)°	-1104632
$Ba(CO_3)_2^{2-}$	-1639977
BaCl^+	-691503
$BaCl_2$ °	-819369
BaCl ₃ ⁻	-943012
BaF^+	-844361
BaF_2°	-1125713
BaF_3^-	-1402156
BaNO ₃ ⁻	-609556
BaSO ₄ (барит)	-1359724
ВаСО ₃ (витерит)	-1122813

Исходя из выше изложенного, для анализа геохимического поведения бария возникает необходимость получения данных по величине стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_f G^{\circ}_{_{298,15\,K}}$ Дж/ моль) ионов бария в водных растворах.

Значение $\Delta_f G^{\circ}_{298,15K}$ Дж/моль для иона $Ba^{2+}_{(p-p)}$ (-560784) нами получено по данным стандартного электродного потенциала $E^{\circ} = -2,906$ Вольт для Ва [2], исходя из реакции $Ba^{2+}_{(p-p)} + 2x\bar{e} = Ba$ по формуле $\Delta G^{\circ} = -n \times F \times E$ (где n — число электронов, участвующих в реакции, F — число Фарадея, E — стандартный электродный потенциал).

В работах [3, 4] приведены константы диссоциации бария (pK[°]_n) с различными лигандами в водном растворе.

Используя значения (pK_n) ступенчатой диссоциации сульфатов, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, фторидов, рекомендованные в этой работе, и данные по стандартной свободной энергии Гиббса для компонентов водного раствора (Дж/моль) из указанного источника, а также рекомендации [5—9], мы рассчитали значения $\Delta_f G^{\circ}_{_{298,15K}}$ Дж/моль для ионов бария в водном растворе (см. таблицу). Здесь же приведены данные по свободной энергии барита и витерита, двум промышленным минералам бария, вычисленные из произведения растворимости [10].

Полученные данные были использованы при физико-химическом моделировании геохимических процессов с участием бария, как независимого компонента водного раствора.

Методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе «Селектор» [9, 11] была рассчитана растворимость барита и витерита, которые представлены на рис. 1 и 2. Моделирование проведено при 25 °С и давлении в 0,1 МПа. Всего было учтено 18 ионов и комплексов бария в водном растворе.



Рис. 2. Растворимость витерита

Матрица мультисистемы включала 16 независимых компонентов — Ba, Al, Si, Fe, K, Na, Ca, Mg, S, F, Cl, C, N, H, O и электрон. В растворе учитывалось 143 иона и комплекса. Было также включено 17 газов и 35 минералов.

Исходя из принятых нами данных по свободной энергии ионов и минералов бария (см. таблицу), результаты расчета показали, что барит очень плохо растворим — $p\Sigma[Ba] = 4,75$ моль/л практически на всём интервале pH, (что много меньше растворимости кварца [12]), тогда как витерит устойчив только в щелочной среде. Константа равновесия реакции **Ba**(**SO**₄)_{барит} = **BaSO4**°(**p**-**p**) равна $10^{-7,415}$ мол/л.

Наличие в буровом растворе сульфат-иона, образующегося из сероводорода и сернистой кислоты из самой нефте-газовой залежи, а также ионов бария, имеющихся в буровом растворе, и приводит к образованию радиобарита (Ba,RaSO₄), который отлагается на буровом оборудовании и заражает буровой шлам и раствор.

Литература

 Ярошевский А. А. Распространённость химических элементов в земной коре. Геохимия, 2006. № 1. С. 54—62. 2. Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие. М.: МГУ, 2003. 79 с.

3. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.

4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.

5. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. С. 240.

6. Smith R. H., Martell A. E. Critical stability constants. Plenum Press. Vol. 4. N.Y.-L., 1977. P. 156.

7. Turner D. R., Whitefield M., Dickson A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure // Geochimica at Cosmochimica Acta, 1981. Vol. 45. N 6. P. 855–881.

8. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. С. 287.

9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука. Вып. 1–10. 1965–1979.

10. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведение растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 266 с.

11. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. С. 248.

 Копейкин В. А. Растворимость кремнезёма и ионы кремния в водных растворах // Международный семинар «Кварц, кремнезём». Сыктывкар, 2004. С. 222—223.

Новые фазы — показатели условий образования норильских Cu-Ni-руд

Т. А. Кравченко¹, С. Н. Ненашева²

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; *takravch@mail.ru* ²Мин. музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва; *nenashevasn@mail.ru*.

При исследовании руд Норильских Cu-Ni месторождений, с основными рудообразующими минералами: халькопиритом CuFeS₂, пентландитом $(Ni,Fe)_{0}S_{8}$, кубанитом CuFe₂S₃ и пирротином Fe_{1-v}S обнаружены новые фазы, кристаллизующиеся вдоль границы зерен халькопирита CuFeS₂ и пентландита $(Ni, Fe)_{0}S_{8}$, и почти не отличающиеся от халькопирита по оптическим свойствам. Составы новых фаз, названных условно никелистым халькопиритом, соответствуют составу халькопирита, в котором часть меди замещена никелем (Cu,Ni)FeS₂. Никелистый халькопирит с отношением Cu, Ni/Fe = 0.83 является промежуточной фазой между халькопиритом и обогащенным железом пентландитом, а никелистый халькопирит с отношением Cu, Ni/Fe = 1.03 — между халькопиритом и обогащенным никелем пентландитом. Это свидетельствует об одновременной кристаллизации халькопирита и пентландита и не согласуется с экспериментальными данными об особенностях кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплавов соответствующего состава.

Вместе с пентландитом (Ni,Fe)₀S₈ и за исключением хейкокита $Cu_4Fe_5S_8$, состав продуктов кристаллизации расплавов в центральной части системы Cu-Fe-S, охлажденных от 1100 °С до комнатной температуры, соответствует составам норильских руд [1, 2] (см. рисунок). Составам изученных руд с никелистым халькопиритом соответствует ассоциация халькопирит + кубанит + пирротин, условия образования которой до настоящего времени не ясны. Кубанит является минералом высокого давления [3]. При нормальном давлении кристаллизуется изокубанит $CuFe_2S_3$ (кубический fcc, в отличие от ромбического кубанита) в ассоциации с халькопиритом или пирротином. Норильский пентландит, по составу является никелистым аналогом моихукита $Cu_9Fe_9S_{16}$ и хейкокита $Cu_4Fe_5S_8$



Фазовые соотношения продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, охлажденных от 1100 °C до комнатной температуры (сплошные линии, [1, 2]) и область промежуточного твердого раствора (Cu, Fe)S при 600 °C (iss, штриховые линии, [4]). • — Исходные составы образцов, синтезированных при нормальном давлении: 50 ат. % S, Cu/Fe = 1.22—0.25, 47 ат. % S, Cu/Fe = 1.30—0.63; 45 ат. % S, Cu/Fe = 1.44—0.69. О — Исходные составы образцов, синтезированных при нормальном давлении: 50 ат. % S, Cu/Fe = 1 и 47 ат. % S, Cu/Fe = 1, синтезированных при давлении 5 GPa. \Box — стехиометрические составы: халькопирита CuFeS₂ (cp), пирита FeS₂ (py), троилита FeS, талнахита Cu₉Fe₈S₁₆ (tal), кубанита CuFe₂S₃ (cb), моихукита Cu₉Fe₉S₁₆ (mh), и хейкокита Cu₄Fe₅S₈ (hc). ро — пирротин Fe_{1-x}S, bn — борнит Cu₅FeS₄, x — новая фаза Fe₄CuS₅

и характеризуется значениями Ni/Fe (1.34-0.59), близкими значениям Cu/Fe образцов из области кристаллизации промежуточного твердого раствоpa iss [4] (см. рисунок), включая халькопирит. Значения Cu,Ni/Fe никелистого халькопирита близки значениям Cu/Fe границ области гомогенности халькопирита с изокубанитом и талнахитом. Из этого следует, что при кристаллизации Cu-Ni-Fe-S расплава пентландит кристаллизуется одновременно с халькопиритом, кубанитом и пирротином (вместо моихукита и хейкокита, в отличие Cu-Fe-S расплава). Полученные результаты подтверждается экспериментальными данными о составе изученной части системы Cu-Fe-S при 1100 °C и 5 GPa [5]. В образцах с исходным составом 50 и 45 ат. % S, Cu/Fe = 1 при 5 GPa были синтезированы новая фаза $Fe_4CuS_5(x, см. рисунок)$ и борнит Cu_5FeS_4 , в отличие от халькопирита с изокубанитом и моихукита с борнитом при нормальном давлении. При этом состав хейкокита соответствует линии равновесия борнит — новая фаза, и это объясняет отсутствие хейкокита в Норильском рудном поле.

Новые фазы: (Cu,Ni)FeS₂ в Норильских Cu-Ni рудах и Fe₄CuS₅ в системе Cu-Fe-S при 1100 °C и 5 GPa свидетельствуют об одновременной кристаллизации пентландита с халькопиритом, кубанитом и пирротином из обогащенного железом и серой расплава Fe₄(Cu,Ni)S₅ при повышенном давлении. Полученные результаты согласуются с данными литературы [6, 7] о составах включений CuNi-Fe сульфидов в алмазе, оливине и гранатах из кимберлитовых трубок.

Литература

1. Кравченко Т. А. Экспериментальное исследование продуктов кристаллизации халькопиритового твердого раствора // Новые данные о минералах, 2011. Вып. 46. С. 86—92.

2. Кравченко Т. А., Ненашева С. Н., Нигматулина Е. Н. Новые данные о составе фаз в центральной части системы Cu-Fe-S // Новые данные о минералах, 2012. Вып. 47. С. 85—91.

3. Ненашева С. Н., Кравченко Т. А. Особенности состава изокубанита и полиморфные модификации соединения CuFe₂S₃ // 3BMO, 2014. № 5. С. 84—97.

4. Nenasheva S. N. Kravchenko T. A. Composition Features of Isocubanite and Polymorphous Modifications of CuFe₂S₃ Compound // Geology of Ore Deposits., 2015. V. 57. No 7. P. 626-633.

5. Cabri L. J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol., 1973. V. 68. № 4 P. 443–454.

6. Кравченко Т. А., Ненашева С. Н. Экспериментальное исследование центральной части системы Cu-Fe-S при 1100°C и 50 кбар. // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ). М: ГЕОХИ РАН, 2015. Т. 1. С. 199—203.

7. Ефимова Э. С., Соболев Н. В., Поспелов Л. Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Записки ВМО, 1983. Вып. З. С. 300—310.

8. Гаранин В. К., Крот А. Н., Кудрявцева Г. П. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов // Издательство МГУ, 1988. Часть І. 47 с. Часть II. 175 с.

Фазовый переход жидкость — кристалл в растворе КЮо,

А. А. Кряжев

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kryazhev@geo.komisc.ru

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является мощным инструментом для исследования различных веществ. Свое широкое распространение она получила благодаря возможности изучать разнообразные объекты в различных агрегатных состояниях, при этом являясь неразрушающим методом. КР спектроскопия с успехом используется в геологии и минералогии, геммологии, биологии и медицине, криминалистике, а также в различных отраслях промышленности. В данной работе все спектры комбинационного рассеяния света были получены при использовании спектрометра ДФС-24 фирмы ЛОМО. Несмотря на некоторые недостатки, спектрометр ДФС-24 обладает качественной оптической частью и, соответственно, высоким разрешением, не уступающим современным приборам.

Целью данной работы было исследование фазового перехода жидкость-кристалл, определение метастабильной области в районе точки насыщения и выявление предкристаллизационных кластеров в водно-солевом растворе [1]. В качестве модельного объекта был использован раствор KNO₃. Выбор данного вещества обусловлен появлением мощных дополнительных пиков на спектре в области от 500 до 1500 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями аниона NO₃⁻. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Все измерения проводились в термостатируемой кювете с цифровым датчиком температуры, установленным непосредственно на кювету. Точность измерения температуры составляла ± 0.05 °C, интервал опроса датчика — 3 сек. Оптическая схема эксперимента представлена на рис. 1.



Рис. 1. Оптическая схема съемки КР спектра для жидкостей. 1, 2 — вогнутые отражатели, 3 — кювета с жидкостью, 4 — фокусирующая на щель линза, 5 — входная щель, 6 — фокусирующая на объект линза, 7 — 90° призмы ввода лазера, *L* — лазер

Раствор KNO₃ подготавливался путем взвешивания соли и отмера воды так, чтобы точка его насыщения была на 40 °C. Затем соль полностью растворялась в дистилляте при температуре ~ 80 °C. Измерения проводились при охлаждении раствора в интервале температур от 56.7 °C до 18.5 °C с шагом ~ 5 °C. Также предварительно были получены КР спектры исходных веществ раствора.

КР спектр кристаллического KNO₃ состоит из трех пиков, главным из которых является пик 1049 см⁻¹, причем перекристаллизация значительно улучшает качество исходного вещества (рис. 2).





Для приготовления исследуемого раствора использовалась именно перекристаллизованная соль. КР спектр жидкой дистиллированной воды, полученный при температуре T = 21.7 °С, состоит из нескольких хорошо разрешимых пиков, основными из которых являются: деформационная полоса с максимумом около 1640 см⁻¹, ассоциативная полоса с максимумом около 2130 см⁻¹ и валентная по-



Рис. 3. КР спектр жидкой дистиллированной воды (в обычном и увеличенном масштабах). Температура: 1 — T = 21.7 °C, 2 — T = 41.0 °C, 3 — T = 60.7 °C

лоса ОН-групп с максимумом около 3420 см⁻¹ [2, 3]. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному сдвигу и изменению формы валентной полосы, что связано с ослаблением водородных связей и увеличением частоты симметричных валентных колебаний [3] (рис. 3). Также валентная полоса имеет сложный профиль, который можно представить сверткой из четырех Гауссовых компонент с частотами (для температуры 21.7 °C): 3027 см⁻¹, 3203 см⁻¹, 3423 см⁻¹ и 3619 см⁻¹ (рис. 4).



Рис. 4. КР спектр жидкой дистиллированной воды с раскладкой основного пика на четыре Гауссовых компоненты. Температура: *T* = 21.7 °C

Растворение в воде различных солей может значительно менять КР спектр. Например, NaCl слабо влияет на общую форму спектра, в то время как KNO₃ вызывает появление мощных дополнительных пиков в области от 500 до 1500 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями аниона NO₃⁻. В области же валентных колебаний воды, простой катион K⁺ оказывает такое же слабое влияние, как и в случае с NaCl. Если растворить соединение, состоящее из двух сложных ионов (например, NH₄NO₃), то значительно изменятся обе области валентных колебаний (рис. 5).



Рис. 5. КР спектры концентрированных водно-солевых растворов. 1 -дистиллят, 2 -NaCl, 3 -KNO₃, 4 -NH₄NO₃

Изменение температуры в интервале от 56.7 до 18.5 °С приводит к изменению формы и сдвигу полос КР спектра раствора KNO_3 , точка насыщения которого составляла 40 °С. Была снята серия спектров для следующих температур: 56.7, 50.5, 45.6, 40, 35.1, 30.8, 21.8, 18.5 °С; при этом спектры разделились на два основных массива (рис. 6).



Сначала раствор находился в недосыщенном, а потом в пересыщенном состоянии до температуры 35.1 °С. Фазовый переход жидкость-кристалл происходил при дальнейшем понижении температуры и сопровождался сдвигами в область низких частот и сужением основных пиков (см. таблицу).

Ţ	Пик, см ⁻¹					
L	718	1050	1405	1662	3475	
L	717,714	1049	1405, 1358, 1357	без изменений	3457	

Так же имеют место незначительные внутримассивные сдвиги полос, связанные с изменением температуры. Пик 1662 см⁻¹ не меняет свое положение, т. к. он не относится к аниону NO_3^- . Валентная полоса OH-групп воды значительно сдвигается при фазовом переходе (рис. 7, 8). Основной пик аниона NO_3^- 1050 см⁻¹ имеет ярко выраженную асимметрию, что говорит о наличии нескольких компонент в его составе, которые могут харак-



Рис. 7. КР спектры водного раствора KNO₃ (область колебаний аниона NO₃⁻)



(область колебаний ОН-групп воды)

теризоваться присутствием разупорядоченных (ионы) и упорядоченных (кластеры) ассоциаций [1]. Пик 1405 см⁻¹ претерпевает значительные изменения в процессе фазового перехода. При температуре 30.8 °С его форма представляет собой слияние «кристаллической» и «некристаллической» компонент, что свидетельствует о наличии кластерных образований в растворе. Полученные результаты показывают существование довольно широкой метастабильной области раствора KNO₃, составляющей ~ 10 °C в диапазоне выбранных температур. Она была выявлена для дальнейшего исследования с меньшим температурным шагом с целью определения не только наличия предкристаллизационных кластеров, но и их физических параметров.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП «Геонаука» и финансовой поддержке программ РАН № 15-18-5-45, РФФИ № 14-05-00592а, а также НШ-4795.2014.5.

Литература

1. Rusli I. T., Schrader G. L., Larson M. A. Raman spectroscopic study of $NaNO_3$ solution system — solute clustering in supersaturated solutions // Journal of Crystal Growth, 1989. V. 97. P. 345–351.

2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 279 с.

3. Буриков С. А., Доленко Т. А., Карпов Д. М. Вклад резонанса Ферми в формирование валентной полосы спектра комбинационного рассеяния воды // Оптика и спектроскопия, 2010. Т. 109. № 2. С. 306–312.

Синтез слоистого силиката магния в присутствии производного хлорина е₆ с фрагментом диэтиленгликоля

И. В. Лоухина, А. Ю. Бугаева, О. М. Старцева, Б. Н. Дудкин, Д. В. Белых ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *loukhina-iv@chemi.komisc.ru*

Получение новых синтетических и полусинтетических порфиринов и металлопорфиринов расширяет возможности создания современных материалов для светодиодов, элементов солнечных батарей, сенсоров, фотокатализаторов, препаратов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1—3].

Склонность молекул хлорофилла [2] и его производных к образованию агрегатов приводит к снижению их фотокаталитической и фотосенсибилизирующей способностей. Иммобилизация на носителе мономолекулярного слоя порфиринов позволяет предотвратить их агрегацию [3]. В качестве носителей могут выступать диоксид кремния, гидроксиды металлов, фуллерены, слоистые силикаты. Привлекательность слоистых силикатов как носителей порфиринов состоит в возможности размещения и контроля ориентации в межслоевом пространстве молекул порфиринов [4].

В работах [4, 5] описано получение систем «слоистый силикат — порфирин (металлопорфирин)» проведением ионного обмена с использованием природных монтмориллонитов, гекторитов и синтетических фторгекторитов, прямого синтеза гекторита в присутствии водорастворимых порфиринов и металлопорфиринов в водной среде. Сведения по получению модифицированных силикатов магния с использованием не растворимых в воде порфиринов и металлопорфиринов в литературных источниках отсутствуют.

В докладе представлены результаты синтеза слоистого силиката магния в присутствии нерастворимого в воде хлорина е₆ 13-N-метиламида-15-диэтиленгликолевого-17-метилового эфира (далее — хлорина) (см. рисунок) методом термообработки.

Выбранный нами порфириновый компонент является аналогом производных хлорофилла, активных в качестве фотокатализаторов [6].

В реакционную смесь хлорин вносили двумя способами в виде спиртового раствора.

Установлено, что вне зависимости от способа введения хлорина в реакционную смесь, происхо-



Структурная формула хлорина е₆ 13-N-метиламида-15-диэтиленгликолевого-17-метилового эфира

дит формирование монослоя молекул хлорина в межслоевом пространстве силиката магния. Согласно результатам рентгенофазового анализа молекулы хлорина располагаются параллельно силикатным слоям. Использование различных способов введения хлорина в реакционную смесь позволяет получать продукты различающиеся размерами, морфологией частиц и содержанием хлорина (оценочное значение 3,5—5,6 мас. %).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Бочкарев М. Н., Витухновский А. Г., Каткова М. А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Нижний Новгород: Деком, 2011. 364 с.

2. Бальцани В., Скандола Ф., Инфелта П. П. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986, 632 с.

3. GarcHa-Sanchez M. A., Rojas-Gonzalez F., Menchaca-Campos E. C., Tello-Solis S. R., Quiroz-Segoviano R. I. Y., Diaz-Alejo L. A., Salas-Banales E., Campero A. // Molecules, 2013. V. 18. P. 588—653.

4. Carrado K. A., Winans R. E. // Chemical Materials, 1990. V. 2. P. 328–335.

5. Carrado K. A., Thiyagarajan P., Winans R. E., Botto R. E. // Inorganic Chemistry, 1991. V. 30. P. 794–799.

6. Gryglik D., Miller J. S., Ledakowicz S. // Solar Energy, 2004. V. 77. P. 615–623.

Изучение поведения марганца и редкоземельных элементов при гидрометаллургической переработке комплексных ниобий-редкоземельных руд

Н. А. Пермякова, Н. А. Сычева, Е. Г. Лихникевич, А. С. Фатов ФГБУ «ВИМС», Москва

Исследования по изучению поведения марганца и редкоземельных элементов при гидрометаллургической переработке были проведены на богатых комплексных ниобий-редкоземельных рудах одного из месторождений Сибири.

Пробы рудного пласта изучаемого месторождения характеризуют минеральные разновидности, отличающиеся значительными колебаниями оксида ниобия (от 0.18 до 1.73 %), РЗО (La_2O_3 от 0.16 до 2.55 %; CeO₂ от 0.34 до 3.33 %), оксидов марганца (от 2.92 до 27.12 %), оксидов железа (от 31.80 до 68.52 %) и соотношений рудных и породообразующих минералов.

Исследования по изучению особенностей поведения марганца и редкоземельных элементов были проведены на исходной пробе руды крупностью -0,074 мм, состава, %: MnO -19.29; P₂O₅ -2.99; Fe₂O₃ - 55.48; Nb₂O₅ - 0.27; La₂O₃ - 2.65; CeO₂ - 3,13; Pr₂O₃ - 0.24; Nd₂O₃ - 0.65; ThO₂ -0,11; Y₂O₃ - 0.17. Главными рудными минералами являются гетит, оксиды и гидроксиды марганца, присутствующие в виде тонкодисперсных полиминеральных агрегатов, в состав которых нередко входят породообразующие фазы. Промышленно ценные минералы представлены монацитом, пирохлором и алюмофосфатами группы крандаллита. Минералы марганца представлены псиломеланом и пиролюзитом.

Проведенные экспериментальные исследования, включающие автоклавное двухстадийное азотнокислое выщелачивание: 1 стадия — проведение процесса автоклавного вскрытия при температуре 120—140 °С и концентрации азотной кислоты 20 %, что обеспечит растворение оксидов железа на поверхности редкометальных металлов; 2 стадия — повышение температуры до 180—200 °С, обеспечивающее разложение нитратов железа с переходом их в оксидный осадок в результате термогидролиза, а также выщелачивание РЗЭ и марганца [1], показали, что степень извлечения марганца не превышает 18 %.

В связи с тем, что в марганцевых минералах марганец присутствует в 2-х степенях окисления: +2, +4, для повышения степени извлечения марганца в выщелачивающий раствор в качестве восстановителя добавляли пероксид водорода ($\rho H_2 O_2 = 1,116$ г/см) в количестве 2.5—7.5 %. Введение пероксида водорода изменяет степень окисления марганца в марганцевых минералах с +4 до +2, переводя марганец в кислоторастворимую форму по реакции (1), при этом степень извлечения марганца в раствор возрастает до 95 %, что подтверждается данными рентгенографического анализа кека от вскрытия исходной пробы руды, в котором практически отсутствуют минералы марганца, имеющего степень окисления +4:

$$MnO_{2} + 2HNO_{3} + H_{2}O_{2} =$$

= Mn(NO_{3})_{2} + O_{2} + 2H_{2}O (1)

Однако, введение восстановителя в выщелачивающий раствор понижает степень извлечения редкоземельных элементов в среднем на 10—20 %, особенно церия, что связано с окислением церия, входящего в состав монацита и минералов группы крандаллита и имеющим валентность +3 в четырехвалентный церий (Ce⁴⁺), соединения которого практически нерастворимы в минеральных кислотах.

Таким образом, проведенные исследования по использованию для переработки ниобий-редкоземельных руд автоклавной азотнокислотной двухстадийной технологии с введением в выщелачивающий раствор восстановителя показали. что окислительно-восстановительные реакции в системе Mn^{+4/+2} и Ce^{+3/+4} — кислота — H₂O₂ обеспечивают повышение степени извлечения в раствор марганца при частичной потере РЗЭ, вследствие окисления церия.

Литература

1. Кузьмин В. И., Ломаев В. Г., Пашков Г. Л., Овчинников С. В., Кузьмина В. Н., Дорохова Л. И. // Цв. Металлы, 2006. № 12. С. 62—68.

Высокоразрешающие рентгеновские исследования пористых слоёв Pb_{1-x}Sn_xSe

А. П. Петраков¹, А. И. Мамонтов¹, С. П. Зимин²

¹Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *petrakov@syktsu.ru* ² Ярославскийский государственный университет им. П. Г. Демидова, Ярославль

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств пористых полупроводниковых материалов: Si, PbTe, InP и др. [1]. Пористая структура позволяет управлять свойствами их. Объектом исследования являются пористые пленки Pb_{0.96}Sn_{0.04}Se. Кристаллы этих соединений широко применяются в термоэлектрических устройствах, приборах оптоэлектроники ИК-диапазона, солнечных элементах и т.д. Технология порообразования в полупроводниковых пленках в настоящее время разработана [2], однако, существует потребность в информации о зависимости их структуры от технологических условий генерации пор. Целью работы является исследование дефектов, появляющихся в процессе роста пленок и влияние условий анодирования на параметры пор.

Пленки $Pb_{0,96}Sn_{0,04}Se/CaF_2/Si(111)$ выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристаллической подложке Si(111). Применение тонкого буферного слоя CaF₂(~2 нм) обусловлено необходимостью уменьшения механических напряжений в пленках. Порообразование проводилось в электрохимической ячейке вертикального типа с верхним катодом из платины. Состав травителя: 40 мл глицерина, 10 мл HNO₃ и 10 мл ледяной уксусной кислоты. Плотности тока составляла 0,5 мA/см².

Структурные особенности объектов исследовались методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии [3].

На кривых трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) непористых образцов интенсивность диффузного пика спадает по закону $\sim 1/\alpha^n$, где $n \approx 2$, что указывает на наличие дислокаций [4]. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет получать достаточно совершенные кристаллические слои. Однако, из-за различия параметров кристаллических решёток подложки и пленки в последних присутствуют дефекты. Буферный слой не позволяет полностью исключить напряжения, порождающие дефекты.

У пористых образцов на функциях приведённой интенсивности построенных по серии кривых ТРД, полученных в режиме сканирования анализатором при различных углах кристалла-образца, обнаружены максимумы, вызванные деформацией решетки.

Согласно, высокоразрешающей дифрактометрии, поры представляют собой вытянутые пустоты, наклоненные под углом к поверхности плёнки. Поперечные размеры пор лежат в интервале от 70 до 100 нм, а продольные — составляют ≈100 нм. Средний угол наклона пор к нормали поверхности равен 32 градусам. Данные совпадают с результатами электронно-микроскопического исследования.

Степень пористости определялось по положению критического угла ПВО на кривых рефлектометрии. Наблюдающееся значительное смещение, которого в область меньших углов после травления указывает на уменьшение плотности в результате появления пор.

Таким образом, методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии являются эффективными инструментами для определения величины пористости и параметров пор пленок. Установлено, что при обработке в электролите пористость увеличивается с временем анодирования, а размеры пор практически не меняются. Получено качественное соответствие результатов рентгеновских и электронно-микроскопических исследований. Оценены дефекты пленок до и после анодирования. Показаны возможности применения высокоразрешающих рентгеновских методов для неразрушающего исследования структуры материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-02-00381).

Литература

1. Cojocaru A., Leisner M., Carstensen J., Föll H. Comparison of currentline pore growth in n-type InP and in n-type Si // Phys. Status Solidi C., 2010. P. 1–4.

2. Zimin S. P., Bogoyavlenskaya E. A., Buchin E. Yu., Petrakov A. P., Zogg H., Zimin D. Formation of porous nanostructured lead telluride films by anodic electrochemical etching method // Semicond. Sci. Technol., 2009. V. 24, No. 10. P. 105008(1)–105008(6).

3. Петраков А. П. Исследование приповерхностных слоев веществ рентгеновскими методами дифракции, рефлектометрии и фазового контраста: монография // А. П. Петраков. Сыктывкар: Изд-во Сыктывкарского университета, 2007. 148с.

4. Бушуев В. А., Петраков А. П. Исследование влияния лазерного отжига на структуру приповерхностных слоев ионно-имплантированного кремния методом рентгеновской дифрактометрии // ФТТ, 1993. Т. 35. № 2. С. 355–364.

Реконструкция природных кристаллогенетических процессов на примере изучения полостей газово-жидких включений в кварце (по данным АСМ)

Н. Н. Пискунова, Н. В. Сокерина

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия; piskunova@geo.komisc.ru

Изучение газово-жидких включений (ГЖВ) в кристаллах позволяет получить данные о составе и температуре природной минералообразующей среды, и является главным инструментом термобарогеохимии. Исследователей всегда интересовал вопрос сохранности формы, состава и объема включений спустя сотни и тысячи лет, прошедших с момента его формирования. Поэтому важно понимать физические механизмы преобразований, происходящих с включением под действием высоких давлений и температур. Частично ответить на эти вопросы позволяет экспериментальное моделирование. Так, Г. Г. Леммлейн в 1950-м году провел тонкие наблюдения за изменением контуров включений в процессе их нагревания и охлаждения. Кристаллографически четкие очертания, так называемую форму обратного кристалла, включение приобретает только под влиянием ряда факторов, экспериментально это доказано многими авторами [1—4]. Работы по специальному выращиванию кристаллов для термобарогеохимических проверок объединены общим названием «метод синтетических флюидных включений» [5, 6]. При этом исследователи отмечают, что валовый химический состав флюида включений оказывается ниже истинных концентраций компонентов, особенно это касается кремнезема. [7]. Такое понижение концентрации часто связывают с погрешностью метода. Предположение о том, что вещество отлагается на стенки включения, становясь с кристаллом одним целым, раньше можно было проверить только косвенными методами.

С появлением атомно-силовой микроскопии (ACM) стало возможным в прямом смысле «загля-

нуть» внутрь включений. В литературе описаны исследования стенок вскрытых включений, проводившиеся с помощью электронного микроскопа [8, 9]. Однако, отметим, что метод атомно-силовой микроскопии имеет по сравнению с ним ряд преимуществ. АСМ реально трехмерный метод, имеющий к тому же более высокую разрешающую способность. Кроме того, для него нет необходимости в напылении образца, что значительно улучшает разрешение элементарных особенностей рельефа.

В настоящей работе нами, с целью реконструкции природных кристаллогенетических процессов, впервые с применением метода атомносиловой микроскопии исследована внутренняя поверхность газово-жидких включений в кварце. Цель нашей работы показать, что не только раствор из включений, не только внешние очертания полости, но и тонкий рельеф стенок включений, может нести информацию о протекавших некогда процессах. Изучение с помощью АСМ стенок полостей газово-жидких включений в кристаллах позволяет частично реконструировать кристаллогенетическую обстановку, начиная с некоего промежуточного этапа роста кристалла, тогда как данные полученные с ростовой поверхности свидетельствуют лишь о коротком финальном этапе. Важно, что в отличие от ростовой поверхности природных кристаллов, которая всегда несет следы механического воздействия и других постростовых процессов, в полостях ГЖВ информация сохраняется в неизменном виде.

Изучены включения из образцов жильного кварца (месторождение Синильга), а также несколько включений из большого кристалла горного хрусталя (месторождение Желанное).

Получены высокоразрешающие изображения выходов дислокационных каналов, а также плосковерхушечных бугорков на внутренних стенках включений (см. рисунок). Показано, что бугорки представляют собой классические дислокационные холмики роста, нарастающие по известному механизму Франка. Проведен математический анализ и сравнение профильных разрезов холмиков из полостей газово-жидких включений с холмиками роста и растворения из наших *in-situ* ACMэкспериментов на модельных кристаллах [10].

Приведены факты, доказывающие, что внутренние поверхности полостей включений кварца представляют собой поверхности роста. С помощью ACM, показано, что кристалл горного хрусталя (м. Желанное), после формирования некоторых газово-жидких включений, подвергся сначала действию более высоких температур и давлений, а затем медленному остыванию в течение длительного времени, о чем свидетельствует форма дислокационных холмов и особенности отложения вещества на поверхности ГЖВ.



ACM-изображение внутренней стенки газово-жидкого включения в кристалле кварца (м. Желанное, Приполярный Урал)

С использованием данных ACM-исследований и результатов микротомографии, нами впервые проведена оценка концентрации кремнезема в материнском растворе в момент захвата включений.

Продемонстрировано, что только соединение in situ метода изучения модельных кристаллов с ex situ сканированием природных кристаллов позволяет использовать атомно-силовую микроскопию для реконструкции природных кристаллогенетических процессов.

Авторы благодарят оператора АСМ В. А. Радаева. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы РАН № 15-18-5-45 и гранта РФФИ № 14-05-00592а.

Литература

1. Gratier, J. P., Jenatton, L. Deformation by solutiondeposition and reequilibration of fluid inclusions in crystals depending on temperature, internal pressure, and stress // J. Structural Geol, 1984. 6. P. 189–200.

2. Bodnar, R. J., Binns, P. R., Hall, D. L. Synthetic fluid inclusions. VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behavior of fluid inclusion in quartz at one atmosphere confining pressure // J. Meta. Geol., 1989. 7. P. 229–242.

3. Pêcher A. Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz // Tectonophysics, 1981. 78. P. 567–583.

4. Vityk M. O., Bodnar R. J. Statistical microthermometry of synthetic fluid inclusions in quartz during decompression // Contrib. Mineral. Petrol., 1998. 132. P. 149–162.

5. Балицкий В. С., Балицкая Л. В., Бубликова Т. М., Борков Ф. П. Экспериментальное изучение механизмов образования и форм захвата водно-углеводородных включений в процессе роста кристаллов кварца, кальцита и флюорита в нефтесодержащих гидротермальных растворах // Докл. АН, 2005. Т. 404. № 1. С. 90–93.

6. Котельникова З. А., Котельников А. Р. NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500—800 °С и Р = 2000 бар методом синтетических флюидных включений в кварце. Геохимия, 2008. № 1. Р. 54—68.

7. Чепкая Н. А. Петрогенетическая информативность флюидных включений: Автореф. дисс. ... кандидата г.-м. наук, 1997. С. 14.

8. Dijkstra I., Schmatz J., Post A., Urai J. The role of fluid-inclusion composition on dynamic recrystallization in

experimentally deformed quartz single crystals. Journal of the Virtual Explorer, 2011. 38 (3). P. 2–26.

9. Ситдикова Л. М. Особенности флюидного режима кристаллического фундамента Татарского свода // Георесурсы, 2007. 26. 3 (22) С. 26—28.

10. Пискунова Н. Н. Роль дефектов в процессах роста и растворения кристаллов (по данным атомно-силовой микроскопии) // Научные основы синтеза минералов и новых материалов / под ред. академика А. М. Асхабова. Геопринт: Сыктывкар, 2012. С. 89—104.

Кристаллическая структура клиноптилолита и его К-замещенной формы

Ю. В. Сереткин¹, В. В. Бакакин² ¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; *yuvs@igm.nsc.ru* ²ИНХ СО РАН, Новосибирск; *bakakin@niic.nsc.ru*

Изоструктурные цеолиты изоморфной серии гейландита-клиноптилолита характеризуются субслоистым мотивом каркаса; двумерная система каналов формируется на стыке слоев. Структура природных и большинства катионзамещенных соединений реализуется в топологической симметрии каркаса С2/т. Для последних характерны весьма малые изменения параметров элементарной ячейки при больших позиционных изменениях катионов. Структурно изучены природный клиноптилолит (I) $Na_{2.55}Ca_{1.67}K_{0.37}[Al_{6.21}Si_{29.79}]$ О₇₂]·22.4H₂O (карьер Тедзами, Грузия) и его К-замещенная форма (II) K_{6.00}Na_{0.11}Ca_{0.07}[Al_{6.25}Si_{29.75} О₇₂]·15.7H₂O (см. таблицу).

Кристаллическая структура I (см. рисунок, а) близка к структуре клиноптилолита из Agora [1]. Внекаркасные катионы расположены в трех позициях — М1—М3, что вполне соответствует составу соединения, молекулы H₂O — в восьми позициях с заселенностью от 0.14 до 1.0. Позиция M4 магния вакантна.

В структуре II (см. рисунок, б) локализованы четыре катионные позиции. М1 занята незамещен-

ными катионами Na⁺ и Ca²⁺. Остальные заняты K⁺. Позиция, близкая по положению к M2, расщеплена на две с суммарной заселенностью 0.42. Позиция M3 приобретает существенно увеличенную заселенность — 0.84. Позиция M5, вакантная в природном клиноптилолите, расположена вблизи центра 10-членного кольца и заселена калием на 29 %. Молекулы H₂O размещены в шести позиция x с заселенностями от 0.78 до 0.19.

Необходимость ориентации Н-векторов молекул H_2O , входящих в координацию катионов, требует учета водных позиций, не имеющих контактов с катионами (см. рисунок). Взаимодействие H_2O-H_2O в структурах НЕU-типа и, видимо, в широкопористых цеолитах вообще — не исключение, а правило. Статистическое заселение водных позиций связано с организацией этого взаимодействия и носит принципиальный характер.

Конфигурационная близость внекаркасной подсистемы природного клиноптилолита, гейландита и их катионзамещенных форм свидетельствует о том, что ее дизайн подчиняется, в первую очередь, топологии каркаса. Гидратная оболочка вы-

	Ι	II
Пр. группа	C2/m	C2/m
<i>a</i> , Å	17.6229(4)	17.645(4)
b, Å	17.9975(3)	18.014(4)
c, Å	7.39625(15)	7.3820(10)
β, град.	116.353(3)	116.10(3)
\tilde{V}, \tilde{A}^3	2101.85(8)	2107.1(7)
Число измеренных рефлексов	4090	3223
Число независимых рефлексов	3655	3134
R _{int}	0.0263	0.0384
Число набл. рефл. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))]	2112	2140
Число уточн. параметров	190	209
<i>R</i> -факторы по набл. рефлексам	$R1 = 0.0386 \ wR2 = 0.0740$	$R1 = 0.0413 \ wR2 = 0.1012$
R-факторы по всему массиву	$R1 = 0.0737 \ wR2 = 0.0803$	$R1 = 0.0599 \ wR2 = 0.1122$



Локальное распределение катионов и молекул H₂O в структуре природного клиноптилолита (а) и его К-замещенной формы (б) с учетом заселения позиций и межатомных расстояний. Штриховыми линиями показаны возможные направления связи Ow-H···O(Ow). Для позиций, расположенных вне плоскости (010), даны значения их высот. На (а) окружностью выделен вариант с заселением одной позиции M1, эллипсом — с заселением обеих позиций M1

полняет роль демпфера между катионами и каркасом, нивелируя структурные изменения при ионном обмене. Судя по межатомным расстояниям, связь внутри внекаркасной подсистемы сильнее, чем между ее элементами и атомами каркаса. Это отражается на таких свойствах, как ионно-молекулярная подвижность и протонный обмен между водными позициями. Как свидетельствуют прямые измерения ионной и молекулярной диффузии в широкопористых цеолитах, частоты прыжков достигают очень высоких значений. Этому способствует также высокая дефектность ионно-молекулярного ансамбля, проявляющаяся в большом количестве вакансий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-05-00401).

Литература

1. Koyama K., Takeuchi Y. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability // Zeitschrift für Kristallographie, 1977. Bd. 145. H. 3/4. S. 216–239.

Структурная эволюция клиноптилолита при высоком давлении

Ю. В. Сереткин

ИГМ СО РАН, Новосибирск; yuvs@igm.nsc.ru

Клиноптилолит Ca_{1.67}Na_{2.55}K_{0.37}(H₂O)_n[Al_{6.21} $Si_{29,79}O_{72}$], пространственная группа C2/m, a = 17.6229(4), b = 17.9957(3), c = 7.39625(15) Å, $\beta = 116.353(3)^\circ$, V = 2101.85(7) Å³, изучен методом монокристального рентгеноструктурного анализа при сжатии в водосодержащей (проникающей) и безводной средах. При сжатии в смеси вода:этанол 1:1 ниже 3-х ГПа зависимости параметров э. я. от давления близки к линейным; структура сжимается практически изотропно; можно отметить несколько большее сжатие по направлению а при наименьшем сжатии вдоль b-оси. Выше 3 ГПа наблюдается существенное увеличение сжимаемости вдоль *b*-оси при сохранении таковой по двум другим координатным направлениям. Клиноптилолит испытывает дополнительную гидратацию лишь на начальном этапе сжатия (рис. 1), в отличие от своего структурного аналога гейландита, содержание Н₂О в котором увеличивается непрерывно в широком диапазоне давления [1]. Увеличение содержания Н₂О в клиноптилолите происходит за счет дозаселения частично вакантных позиций. При дальнейшем повышении давления наблюдается перераспределение молекул H₂O во внекаркасной подсистеме с сохранением их суммарного количества. Полученные нами, а также литературные данные по сжатию цеолитов изоморфного ряда гейландита-клиноптилолита в непроникающих средах [1-3] свидетельствуют, что сжимаемость по координатным направлениям заметно разнится от образца к образцу вплоть до различий в направлении наибольшего сжатия. Очевидно, причина этого — различия в составе цеолита.



Рис. 1. Изменение содержания H₂O в структурах клиноптилолита (□) и гейландита (● [1]) при сжатии в проникающей среде. Штрихованным квадратом обозначено содержание H₂O в клиноптилолите после разгрузки

Сжимаемость клиноптилолита в парафине несколько большая, нежели в проникающей среде (рис. 2). Наиболее существенно она увеличена по направлению *a*; по двум другим направлениям сжимаемость в непроникающей среде хоть и больше, но ненамного. Угловые изменения в каркасе заметно большие, нежели при сжатии в проникающей среде. Конфигурация внекаркасной подсистемы практически не меняется в процессе сжатия; изменения сводятся к незначительному (в среднем на ≈0,05 Å) укорочению межатомных расстояний.



Рис. 2. Зависимости объема э.я. клиноптилолита и гейландита [1] при их сжатии в проникающей (закрашенные значки) и непроникающей (светлые значки) средах. Приведены рассчитанные модули объемного сжатия

Изученные нами изоструктурные клиноптилолит Ca_{1.67}Na_{2.55}K_{0.37}(H₂O)_n[Al_{6.21}Si_{29.79}O₇₂] и гейландит Ca_{2.90}Na_{2.07}Sr_{0.25}K_{0.16}Ba_{0.06}(H₂O)_n[Al_{8.65}Si_{27.35}O₇₂] [1] различаются соотношением Si:Al в каркасе, числом и соотношением внекаркасных катионов и содержанием H₂O. Все это определяет и различия в их поведении при высоком давлении. В первую очередь это различия в гидратации под давлением, что отражается на особенностях сжимаемости соединений. В проникающей среде модули объемного сжатия K₀ составили 40,8(5) и 38,0(3) ГПа для гейландита и клиноптилолита соответственно (рис. 2). Эти значения близки, но по координат-

ным направлениям различия значительны. Причина — непрерывное увеличение степени гидратации гейландита, стабилизирующее его структуру.

Различия поведения гейландита и клиноптилолита при сжатии в непроникающей среде (парафин) того же порядка. Их модули объемного сжатия (рис. 2) различаются на 3 ГПа, что обеспечивает несколько большую сжимаемость клиноптилолита. По координатным направлениям преобладание сжатия гейландита по *b*-оси над сжатием по *a*-оси наблюдается при давлении уже около 2,7 ГПа [1], тогда как клинопилолит демонстрирует наибольшее сжатие по *a*-направлению во всем исследованном интервале.

Отметим, что литературные данные по сжатию гейландита в непроникающих средах [2, 3] свидетельствуют, что сжимаемость по координатным направлениям заметно разнится от образца к образцу вплоть до различий в направлении наибольшего сжатия. Очевидно, причина этого — различия в составе цеолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 14-13-00834).

Литература

1. Seryotkin Y. V. Influence of content of pressure-transmitting medium on structural evolution of heulandite: singlecrystal X-ray diffraction study // Micropor. Mesopor. Mater., 2015. V. 214. P. 127–135.

2. Comodi P., Gatta G. D., Zanazzi P. F. High-pressure structural behavior of heulandite // Eur. J. Mineral., 2001. V. 13. P. 497–505.

3. Gatta G. D., Comodi P., Zanazzi P. F. New insights on high-pressure behaviour of microporous materials from Xray single-crystal data // Micropor. Mesopor. Mater., 2003. V. 61. P. 105–115.

Экспериментальное моделирование примесной зональности при фракционной кристаллизации Cu-Fe-S (Pt, Pd, Au, Ag, Sn, Bi, As, Te, Sb) расплава

Е. Ф. Синякова¹, В. И. Косяков², Н. С. Карманов¹ ¹ИГМ СО РАН, Новосибирск; efsin@igm.nsc.ru ²ИНХ СО РАН, Новосибирск; kosyakov@niic@nsc.ru

Богатые медью сплошные руды норильских месторождений содержат примеси благородных (Pt, Pd, Au, Ag и др.) и сопутствующих (As, Sb, Te, Bi, Se) элементов. Они присутствуют в виде самородных металлов и сплавов, интерметаллидов, халькогенидов, пниктидов и др.), образующих моно- и полиминеральные включения в матрице минералов группы халькопирита и в кубаните [1]. В настоящее время наиболее распространена гипотеза о возникновении сплошных рудных тел магматогенных платино-медно-никелевых месторождений с зональным строением в результате

фракционной кристаллизации сульфидной магмы [2]. Этот процесс сопровождается концентрированием ЭПГ в богатых медью рудах. Одной из основных причин концентрирования ЭПГ считается образование этими примесями соединений с As, Sb, Те, Ві, Se, изначально присутствовавшими в сульфидной магме [3]. Для проверки этой гипотезы мы провели направленную кристаллизацию расплава, состав которого (Fe 32.50, Cu 18.50, S 48.73, Pt, Pd, Au, Ag, Sn, Bi, As, Te, Sb по 0.03 мол. %) имитировал пирротин-кубанитовые руды. Ампулу с гомогенным расплавом опускали из горячей зоны в холодную со скоростью 2.3.10-8 м/с. Полученный слиток длиной ~ 75 мм и диаметром 7 мм разрезали на 20 частей перпендикулярно продольной оси. Каждую из этих частей взвесили и определили координату д — долю закристаллизовавшегося расплава. Часть образцов использовали для приготовления аншлифов, которые были изучены методами микроскопического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов.

В результате эксперимента получился зональный слиток, состоящий по данным химического анализа из пирротинового твердого раствора poss $(0 \le g \le 0.16, \text{ зона I}),$ нестехиометрического изокубанита *icb* Cu_{1.1}Fe_{1.9}S₃ $(0.16 \le g \le 0.83$, зона II), и промежуточного твердого раствора *iss* ($0.83 \le g \le 1$, зона III) состава Fe = 28.25 ± 0.18 , Cu = 23.66 ± 0.25 , $S = 48.09 \pm 0.24$ мол. %. При охлаждении закристаллизованного образца в зоне I первичный poss перешел в низкотемпературную модификацию и частично распался с образованием пластинчатых двухфазных включений, состоящих из ориентированных ламелей нестехиометрического изокубанита Cu₁₁Fe₁₉S₃ в матрице стехиометрического изокубанита CuFe₂S₃. В зонах II и III охлажденные до комнатной температуры образцы остались однофазными. В слитке присутствовали газовые включения в виде мелких пор (< 20 мкм) и крупных полостей (до 20 мм), средний размер и количество которых увеличивалось к концу слитка.

Установлено, что Sn растворяется в *icb* и *iss* до 0.2 мол. % Sn. Остальные элементы по данным анализа не образуют твердых растворов в основных сульфидных минералах, а присутствуют в виде включений микрофаз. В зоне I Pt, Bi и As образуют единичные монофазные включения размером ≤0.5 µm минералов: сперрилита PtAs₂ (с примесью Sb и S), высоцкита PtS (Pd, Cu, Fe) и стибнита Sb₂S₃. Включения присутствуют в ламелях изокубанита, находящихся в матрице пирротина. Относительные количества включений показаны на диаграмме (см. рисунок).



Доли включений в зонах I и II. Они построены на основании исследования состава 20 индивидуальных включениях в четырех сечениях слитка в зоне I и на 120 индивидуальных включениях в пяти сечениях в зоне II

Pt, Pd, Au, Ag, Bi, As, Te и Sb образуют множество включений микрофаз в матрицах icb и iss во II и III зонах. Установлено 9 примесных фаз: сперрилит PtAs, (с примесью Sb, Te и S), инсизваит Pt(Bi,Sb)₂(Te, As), геверсит PtSb₂(As,Te), майчнерит PdBiTe (Pt,Fe,Cu,Sb,As), фрудит Bi₂Pd (Fe и Cu), хедлеит Bi₂Te, гессит Ag₂Te, Bi (Pd), Au-Ag сплав (Pd,Cu,Fe). Большинство сростков являются полифазными. Обычно они состоят из смеси фаз $PdBiTe + Bi_2Pd + Pt(Bi_3Sb_7e)_2 + Ag_2Te + Au-Ag_B$ разных соотношениях. Реже встречаются зерна более простого фазового состава, например, PtAs₂, $PtAs_2 + PtSb_2$, Pd(Bi,Sb,Te), $+ Bi_2Pd + Au-Ag, Ag_2Te$ + Pd(Bi,Sb,As,Te) + Pt(Bi,Sb,Te)₂. Они имеют размеры от нано до 20х20 µm, присутствуют как в образце, так и в порах. На рисунке на круговой диаграмме показаны доли (%) этих включений.

Полученные результаты показывают, что лишь небольшая часть примесных элементов при кристаллизации образует включения примесных минералов в *poss*. Основное количество примесей концентрируется в богатых медью сульфидах, причем количество включений в зоне III существенно выше, чем в зоне II. Фазовый состав включений не изменяется в пределах зоны и является одинаковым для зон II и III. Эти результаты согласуются с результатами исследования пирротин-кубанитовых руд Октябрьского месторождения [1, 3].

Литература

1. Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981. 234 с.

2. Naldrett A. J. Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration. Springer, 2003. 727 p.

3. Дистлер В. В. Платиновая минерализация Норильских месторождений. Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука, 1994. С. 7–35.

«Невидимое» золото и элементы платиновой группы в сфалерите, гриноките и ковеллине: изучение синтетических кристаллов методами РСМА, ЛА-ИСП-МС и рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения

Д. Е. Тонкачеев^{1,2}, Н. Д. Трофимов^{3,4}, Д. А. Чареев^{1,2}, В. Д. Абрамова¹, Б. Р. Тагиров¹, И. А. Кириллина⁵

¹ИГЕМ РАН, Москва; tonkacheev@igem.ru
 ²ИЭМ РАН, Черноголовка
 ³ РГГРУ им. С. Орджоникидзе, Москва
 ⁴Музей Землеведения МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; trofim-kol@mail.ru
 ⁵Геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Целью данной работы является определение максимально возможных концентраций и форм нахождения золота и ЭПГ в сфалерите (ZnS), гриноките (CdS) и ковеллине (CuS).

Кристаллы сфалерита были выращены методом газового транспорта и в расплаве солей KCl/ NaCl, CsCl/NaCl/KCl, LiCl/RbCl [1, 2] при температурах 850, 645, 430 °C соответственно. Кристаллы ковеллина были синтезированы в эвтектических расплавах солей RbCl/LiCl при температуре 470 и 340 °C. Кристаллы гринокита были выращены методом газового транспорта при 850 °C. При этом, активность примесного компонента контролировалась его присутствием в чистом виде. Таким образом, полученные значения концентрации являются максимально возможными при данных параметрах синтеза (T, f(S₂)).

Концентрация Аи в сфалерите, гриноките и ковеллине определялась в ИГЕМ РАН, как с помощью РСМА, так и с помощью ЛА-ИСП-МС. Получившиеся значения хорошо согласуются между собой. Концентрация Аи в сфалерите с примесями Cd, In, Fe, Mn, Se, синтезированного при 850 °С составила 0.3 мас. % (3000 г/т) [3]. При этом, параметр решетки увеличился до 5.4161 Å, что гораздо больше 5.4060 Å, принятых для чистого сфалерита. Данные концентрации ($C_{Au}\pm 3\sigma)$ связаны с примесью In (2091±46) г/т Аи в образце с примесью In по сравнению с 14±7 для Zn(S,Se); 94±12 для (Zn,Mn,Fe)S и 96±6 г/т для (Fe,Zn)S). Концентрация Аи в сфалерите, синтезированном при 645 и 340 °С: 5 г/т и 1 г/т соответственно. Таким образом, повышение температуры приводит к возрастанию концентрации Аи.

Концентрация Au в сфалерите другой серии меняется от 15 до 500 г/т и зависит от содержания железа. Данный факт может быть связан с различной степенью окисления железа в изоморфном ряду ZnS — FeS. Добавление избытка серы в экс-

периментальную систему улучшает перенос Au и, следовательно, увеличивает его концентрацию в образцах (Zn,Fe)S с одинаковым содержанием Fe. Концентрации Pt, Ph, Ru,Os в ZnS и CuS находятся ниже предела обнаружения метода ЛА-ИСП-МС (примерно 0.030 г/т), однако эти элементы меняют катодолюминесцентные свойства сфалерита.

Максимально возможная концентрация Au в ковеллине — 0.3 мас. % (3000 г/т) при 450 °С. Эта величина незначительно изменялась при повышении температуры синтеза. В целом, добавление примесей In,Zn,Se,Cu,Sb, Bi не оказывает влияния на концентрацию золота. Однако, в образцах где сера была добавлена в избытке и присутствовали всё те же примеси, концентрация золота составила 0,128 \pm 0.028 г/т. Концентрация золота в ковеллине с различными примесями, синтезированном при 470 °С, в целом выше, чем в CuS, выращенном при 340 °С. Концентрация золота в чистом гриноките (CdS) — 14 г/т, что существенно ниже значений, наблюдающихся в CdS с примесью In (311 \pm 62 г/т) и Fe (411 \pm 5 г/т).

Распределение золота в ковеллине, гриноките и сфалерите во всех случаях гомогенное. Изучение тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения на синхротроне ESRF в г. Гренобль (Франция) показало что атомы Аи в кристаллической структуре ковеллина находятся в треугольной координации и окружены атомами Си. Аи в структуре сфалерита тоже находится в «невидимой» форме.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-05-00938).

Литература

1. Chareev D., Osadchii E., Kuzmicheva T., Lin J.-Y., Kusmichev S., Volkova O., Vasiliev A. Single crystal growth and characterizarion of tetragonal FeSe_{1-x}superconductors // Cryst. Eng. Comm., 2013, № 15 P. 1989–1993.

2. Parker S. G., Pinnell J. E. Molten flux growth cubic zinc sulfide crystals // J. Cryst. Growth, 1968. № 34. P. 490–495.

3. Тонкачеев Д. Е., Чареев Д. А., Ковальчук Е. В., Минервина Е. А., Викентьев И. В., Голованова Т. И., Тагиров Б. Р. Сфалерит как концентратор благородных металлов и рассеянных элементов: экспериментальное исследование // Международная научно-практическая конференция. «Новые идеи в науках о Земле». М.: МГРИ-РГГРУ, 2015. Т. 2. С. 496—497.

Флюиды NaCl-KCl-H₂O в высокотемпературном метасоматозе основных пород (экспериментальные данные)

Л. И. Ходоревская, Д. А. Варламов

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; khodorevskaya@mail.ru; dima@iem.ac.ru

Соотношение К/Na в породообразующем флюиде в значительной степени определяет направление формирования тех или иных типов пород. Например, наблюдаемые процессы гранитизации или чарнокитизации, особенно часто приуроченные к докембрийским щитам, определяются спецификой флюида в отношении калия-натрия. Вариации составов щелочных магматических пород, от лейцитовых до нефелиновых фонолитов также зависят от соотношений К/Na в магматическом флюиде.

В данной работе представлены экспериментальные результаты взаимодействия флюидов с высокими содержаниями KCl-NaCl при 750 °C, P = 7 кбар с амфиболом, одним из важнейших минералов пород среднего и основного состава, участвующих в процессах высокотемпературного метаморфизма, метасоматоза и плавления в нижней и средней коре.

Особенности проведения опытов представлены в [1]. В качестве исходного материала использовался природный амфибол (*Hbl*) — чермакит из метасоматической жилы о-ва Кий (Белое море), состав которого (мас. %): SiO₂ – 44.05, TiO₂ – 1.09, Al₂O₃ - 15.75, FeO - 12.47, MnO - 0.05, MgO -11.34, CaO – 11.91, Na₂O – 1.61, K₂O – 0.60, H₂O (потери при прокаливании) — 1.11, сумма — 99.98. Состав флюидной фазы задавался различным соотношением NaCl-KCl-H₂O. Ампулы заваривались и выдерживались в режиме опытов 7—14 суток. После экспериментов ампулы вскрывались, твердая навеска извлекалась из ампулы, помещалась в контейнер, заливалась эпоксидным клеем, полировалась и анализировалась. Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа «CamScan MV2300» (VEGA TS 5130MM), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350 (лаборатория электронной микроскопии и микроанализа ИЭМ РАН).

При заданных Т-Р параметрах образование тех или иных минеральных ассоциаций. При отсутствии КСІ во флюиде после экспериментов основным минералом остается амфибол, наличие расплава, плагиоклаза, нефелина или Na-флогопита будет зависеть от X_{NaCI}[1]. Однако уже небольшие добавки калия в состав исходных растворов (КСІ) приводят к большему разнообразию минеральных ассоциаций после опытов [2]. Получены следующие результаты:

1. При низкой активности H₂O (< 0.3—0.4) и соотношении $X_{KCI}/(X_{KCI}+X_{NaCI}) \rightarrow 0$ во флюиде, происходит замещение амфибола парагенезисом нефелина с кислым плагиоклазом, Na-флогопитом. Высокая активность NaCl приводит к образованию содалита согласно реакции 3·NaAlSiO₄ + n·NaCl = Na₄(Al,SiO₄)₃Cl.

2. Возрастание активности воды, $a_{H_2O} > 0.4$, приводит к нестабильности нефелина, устойчивы ассоциации новообразованных фемических минералов (эгирин-авгит, амфибол, биотит, лепидомелан). Состав Са-Na плагиоклазов определяется соотношением ($X_{KCI}/X_{KCI}+X_{NaCI}$) во флюиде <0.20, при более высоких значениях данного соотношения устойчивы ассоциации с *Kfs*. Соотношение $X_{KCI}/(X_{KCI}+X_{NaCI})$ в полевых шпатах определяется данным соотношением во флюиде и не зависит от T-P параметров в интервале T = 750—900 °C, P = 7.5—10 кбар.

3. При а_{H2O} > 0.65 наряду с новообразованными клинопироксеном и биотитом происходит частичное плавление амфибола, образовавшиеся расплавы отвечают нефелиновым сиенитам. 4. Соотношение $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ при постоянной a_{H_20} влияет на состав ассоциации темноцветных минералов: при $X_{KCl} = 0$ в парагенезисе наблюдаются амфибол и Na- флогопит. Уже при небольших добавках KCl ($X_{KCl} < 0.1$) образующиеся биотит и клинопироксен начинают замещать амфибол; при $X_{KCl} > 0.1$ появляется калиевый полевой шпат, при $X_{KCl} > 0.27$ устойчив гранат андрадит-гроссулярового ряда. В общем случае последовательность смены меланократовых минералов с ростом $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде может быть выражена как Hbl \rightarrow Cpx+Bt±Hbl \rightarrow Grt+Cpx+Bt.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют определять реперные оценки для $X_{\text{KCL NaCL}}$ при щелочном метасоматозе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00272 А.

Литература

1. Ходоревская Л. И., Аранович Л. Я. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом H₂O-NaCl при 900 °C, 500 МПа: к процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации // Петрология, 2016. № 3.

2. Safonov O. G., Kosova S. A. and Van Reenen D. D. Interaction of Biotite-Amphibole Gneiss with H_2O-CO_2 -(K, Na)Cl Fluids at 550MPa and 750 and 800 °C: Experimental Study and Applications to Dehydration and Partial Melting in the Middle Crust // J. Petrology, 2014. V.55. \mathbb{N} 12. P. 2419–2456.

Самородный углерод в условиях сверхкритического флюида

Т. Г. Шумилова^{1, 2}, В. Я. Медведев³, Л. А. Иванова³

ЧГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; shumilova@geo.komisc.ru

²Research Faculty, Hawaii Institute of Geophysic & Planetology University of Hawaii, USA; *tg_shumilova@mail.ru* ³ИЗК СО РАН, Иркутск; *liva@crust.irk.ru*

Сверхкритический флюид обладает уникальными свойствами, при этом является довольно слабо изученным состоянием вещества. Общеизвестно, что получение углеродных материалов, связано с участием типичных физических состояний формирующей среды — жидкой, твердой или газовой. Сверхкритическая жидкость представляет собой нечто среднее между жидким и газообразным состоянием, проявляет уникальную реакционную способность. Согласно существующим представлениям в геологии, флюид — преимущественно водная, водно-газовая, паровая или газовая среда, согласно этому обстоятельству при повышенных РТ- условиях, отвечающих типичным гидротермальным, природный флюид находится в сверхкритическом состоянии.

В отличие от рассмотренных ранее механизмов формирования самородного углерода [1], флюидные системы имеют ряд особенностей. Для природных условий известны очень широкие пределы существования флюидов — от низких до экстремально высоких термодинамических параметров [1—4]. Последние определяют разную степень неоднородности фазового состояния флюида — с преобладанием паровой (газовой) или жидкой фазы. Данное обстоятельство оказывает существенное влияние на механизм формирования углеродного вещества и может определять продуктивность системы на тот или иной тип углеродного вещества. Неоднородность и динамичность сверхкритического флюида может быть причиной участия разных механизмов в формировании углеродных фаз, что является важным условием, определяющим продуктивность конкретного геологического объекта.

Многие природные процессы формирования полезных ископаемых связаны именно с флюидами в сверхкритическим состоянии, однако, несмотря на имеющиеся современные экспериментальные возможности, механизмы образования многих видов полезных ископаемых остаются не достаточно ясными. В нашей работе мы впервые применяем системный подход к вопросу образования самородного углерода из сверхкритического флюида в наименее исследованном термодинамическом диапазоне [2, 3], соответствующем гидротермальным и метасоматическим системам, что имеет важное значение для понимания особенностей формирования самородного углерода в природе, включая происхождение алмаза.

На данном этапе следует отметить, что самородный углерод был получен при условиях 450— 800 °С и 0.5—4 кБар в системах С–О–Н, С–О–Н– N, С–О–Н–В, С–Н элементного состава, принципиально отличающихся начальными окислительновосстановительными свойствами. При этом, в зависимости от использованных термодинамических условий и химизма среды были получены вещества с разной степенью структурной организации — сла-



Структуры фотонного типа, полученные из сверхкритического флюида: а — одномерные [5], б — трехмерные [6]. Данные сканирующей электронной микроскопии

боупорядоченым углеродом преимущественно графитоподобного типа с сажеподобной структурой и присутствием существенной доли углерода карбинового типа и аморфного углерода, углеродом шунгитоподобного/стеклоподобного типа, нанокристаллического графита, углеродных трубок и волокон, с повышением температуры отмечается присутствие высокой доли углерода sp³ типа.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют свидетельствовать о широчайшем диапазоне термодинамических условий и геохимической среды формирования однотипных углеродных веществ, например, шунгитоподобного/стеклоподобного углерода [2—4]. При этом, даже присутствие молекулярной воды не препятствует формированию самородного углерода в произведенных условиях синтеза, моделирующих условно закрытую геохимическую систему. Выявление высокой доли углерода sp³ типа в продуктах синтеза подтверждает возможность принципиальной продуктивности природных флюидогенных объектов на алмазы.

Кроме того, в ходе проведенных экспериментов был установлен механизм формирования углеродных микротрубок, который происходит классическим способом с участием микрокристаллов платины в качестве катализатора. Последнее обстоятельство впервые дает возможность использовать установленный механизм для моделирования процесса формирования месторождений благородных металлов и их поисков в черных сланцах и породах черносланцевого типа с участием углеродных микро- и нанотрубок и нановолокон. В процессе экспериментального моделирования природных процессов нами были получены продукты, которые имеют потенциальное значение в качестве принципиально новых типов фотонных материалов, представленных полнотелыми глобулярными одномерными и трехмерными структурами [5, 6].

Комплекс микроскопических и спектроскопических исследований продуктов синтеза проведен в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия), С-H-N-О анализ выполнен в ЦКП «Хроматография» (ИБ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия), предварительный рентгенофазовый анализ выполнен в ИЗК СО РАН (г. Иркутск, Россия). Авторы выражают благодарность М. В. Марчук за помощь в проведении экспериментальных работ, С. И. Исаенко, С. С. Шевчуку и В. В. Уляшеву за аналитические работы.

Литература

1. Шумилова Т. Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 318 с.

2. Иванова Л. А., Шумилова Т. Г., Медведев В. Я., Марчук М. В., Исаенко С. И., Шевчук С. С. Экспериментальное моделирование процесса формирования самородного углерода из флюида в системе С-О-Н // Доклады академии наук, 2016, Т. 466, № 6. С. 704—706.

3. Иванова Л. А., Шумилова Т. Г., Медведев В. Я., Марчук М. В., Шевчук С. С., Исаенко С. И. Углеродное вещество, синтезированное из флюида С-О-Н состава при 500—800 °С и 500—1000 атм. // Материалы IV Российского совещания с международным участием: Органическая минералогия. Черноголовка: ИЭМ, 2013. С. 40—43. 4. Shumilova T. G., Tkachev S. N., Isaenko S. I., Shevchuk S. S.; Rappengluck M. A.; Kazakov V. A. A "diamond-like star" in the lab. Diamond-like glass // Carbon, 2016; 100, pp. 703–709.

5. Шумилова Т. Г., Медведев В. Я., Иванова Л. А., Марчук М. В., Исаенко С. И., Шевчук С. С. Способ получения одномерных углеродных структур фотонного типа пиролизом этанола при повышенном давлении. Заявка на патент №2015157396 от 31.12.2015.

6. Шумилова Т. Г., Медведев В. Я., Иванова Л. А., Марчук М. В., Исаенко С. И., Шевчук С. С. Способ получения трехмерных углеродных структур фотонного типа пиролизом этанола при повышенном давлении. Заявка на патент №2015157466 от 31.12.2015.

Изотопное фракционирование урана в твердых фазах на примере процесса образования кристаллов льда

Г. П. Киселев, Е. Ю. Яковлев, С. В. Дружинин

¹ИЭПС УрО РАН, Архангельск; yakovlev_eu@inbox.ru

В 1954 году В. В. Чердынцевым и П. И. Чалом было открыто явление разделения четных изотопов урана при переходе из твердой фазы в жидкую (эффект Чердынцева-Чалова) [5]. Согласно мнению ряда исследователей [3, 6] разделение изотопной пары урана в минеральных средах не происходит, а наблюдаемые в суммарном уране различных минералов и горных пород избытки изотопа ²³⁴U объяснялись его аутигенным происхождением. Позднее было установлено, что в твердой фазе рудных минералов наблюдается неравновесный уран [1, 2], однако, механизм такого твердофазного фракционирования в закрытых минеральных системах не изучен. Для его изучения нами был осуществлен отбор проб природных вод, из трех скважин на месторождении алмазов им. Ломоносова, речной водой из Северной Двины и водопроводной воды в г. Архангельске с известным изотопным составом урана. Отбор проб производился в объеме 50 л в прозрачные полиэтиленовые бутыли. Одна третья часть пробы принималась в качестве исходного образца, а две другие части подвергалась заморозке при температуре ниже –20 °С, с таким расчетом, чтобы в лед перешло от 40 % до

Шифр пробы	Объем, %	Си, объемная n·10 ⁻⁶ г/лм ³	$\gamma = {}^{234}\mathrm{U}/{}^{238}\mathrm{U}$	Примечания			
Вода из Северной Двины (г. Архангельск, район яхтклуба)							
	100	0,93	$1,71\pm0,06$	Исходный образец			
Dvin riv	36	1,44	$1,75\pm0,05$	Остаточная вода			
_	64	0,27	1,64±0,12	Лед			
Водопроводная вода (г. Архангельск, ИЭПС УрО РАН)							
	100	0,23	1,85±0,15	Исходный образец			
VDP_1	25	0,75	$1,97{\pm}0,05$	Остаточная вода			
	75	0,18	$1,83\pm0,10$	Лед			
VDD 2	20	0,77	2,57±0,14	Остаточная вода			
VDI_2	80	0,19	$1,25\pm0,11$	Лед			
VDD 2	5	1,37	3,08±0,21	Остаточная вода			
VDF_5	95	0,26	$1,16{\pm}0,06$	Лед			
	Вода из скважины	2П (Месторождение алм	иазов им. М. В. Л	омоносова)			
	100	0,24	2,49±0,19	Исходный образец			
2 P	31	0,65	$2,54{\pm}0,13$	Остаточная вода			
	69	0,09	1,86±0,2	Лед			
	Вода из скважины	2У (Месторождение алм	азов им. М. В. Л	омоносова)			
	100	0,67	$1,52\pm0,11$	Исходный образец			
2 U	32	1,41	$1,58\pm0,04$	Остаточная вода			
	68	0,13	$1,28\pm0,13$	Лед			
Вода из скважины 2Э (Месторождение алмазов им. М. В. Ломоносова)							
	100	2,3	5,87±0,38	Исходный образец			
2 E	60	3,33	5,89±0,15	Остаточная вода			
	40	0,19	$4,23\pm0,31$	Лед			

Изотопный состав и концентрация урана в водных образцах после эксперимента

95 % воды. Не замерзшая вода сливалась в новую емкость и представляла пробу из жидкой фазы. Лед растапливался и из него формировалась третья проба. После этого в исходной воде, в воде из льда и в незамерзшей части было измерено изотопное отношение ²³⁴U/²³⁸U и концентрация урана. Результаты эксперимента представлены в таблице. Как видно из таблицы, во всех пробах лед обедняется радиогенным изотопом урана-234, а остаточная вода обогащается атомами ²³⁴U. Известно, что при межфазовых переходах природных вод в системе «вода-лед» происходит закономерное изменение концентрации тяжелых элементов в сторону уменьшения в фазе льда [4], что наблюдается и в нашем случае, во всех пробах лед обеднен суммарным ураном, при этом происходит и уменьшение радиогенного изотопа ²³⁴U, т. е. наблюдается эффект фракционирования. Мы представляем, что в исходной воде уран находится в двух формах. Первая форма это растворенный уран в виде отдельных атомов, а вторая это уран, находящийся в частице минерала (кластера или разупорядоченной области по [5]), оторванного ядром отдачи от горной породы при переходе в воду. При кристаллизации льда кластеры выталкиваются в воду и тем самым обогащают жидкую фазу ураном (²³⁴U).

Таким образом, на основе проведенного эксперимента показано, что перекристаллизация и образование новых минералов и их сообществ может приводить к пространственному перераспределению изотопов урана-234, накоплению в одних минеральных частях и выносу из других.

Литература

1. Богданов Р. В., Пучкова Е. В., Парников Н. Г., Сергеев А. С. Радиогенный уран в парагенетических минеральных ассоциациях // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 6. С. 549—558.

2. Киселев Г. П. Прогноз месторождений полезных ископаемых и загрязнения геологической среды уранизотопными методами. Автореферат дисс. на соискание ученой степени доктора г.-м. наук, Архангельск, ИЭПС УрО РАН, 2005. 50 с.

3. Титаева Н. А. Ядерная геохимия. М.: МГУ, 2000. 336 с.

4. Трапезников А. В., Молчанова И. В., Караваева Е. Н., Трапезникова В. Н. Миграция радионуклидов в пресноводных экосистемах. Екатеринбург: Урал. университет, 2007. 480 с.

5. Чалов П. И. Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе: Илим, 1975. 236 с.

6. Чердынцев В. В. Уран-234. М.: Атомиздат, 1969. 299 с.

8. Минералогия месторождений полезных ископаемых Топоминералогия

U-Pb dating zircons of a plagiogranite from Voykar massif, Polar Urals, Russia

Gláucia Queiroga¹, Maximiliano Martins¹, Ksenia Kulikova², Sergey Sychev³, Nikolay Kusnetsov⁴, Farid Chemale Jr.⁵, Ivo Dussin⁶, Elton Dantas⁷

 ¹DEGEO/EM-UFOP, Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000, Ouro Preto-MG; glauciaqueiroga@yahoo.com.br,
 ²RAS-Syktvykar, Rússia,
 ³SPbU, Saint Petesburg, Rússia,
 ⁴Geol. Inst., Moscow, Rússia,
 ⁵UNISINOS, ⁶UERJ, ⁷UnB, Brazil

Introduction

The Uralides Orogen is one of the main orogenic belts of the Paleozoic age in the world and was formed during the assembly of Pangaea. Since the Uralides has not extensive overprinted by post-orogenic processes and younger orogenies and plate break-up and dispersal [1], it preserves very well many petrotectonic assemblage. The Voykar massif, located at Polar Urals, Russia (Fig. 1), is an ophiolite assemblage of mantle tectonite, gabbro-ultramafic plutonic complex and sheeted dike complex, with a MORB-type source. Pillow lava units are missing from all ophiolite massifs of the Voykar zone. The available geochronological data in this region is scarce, based on Rb-Sr mineral isochron and Sm-Nd dating [3, 5], respectively. U-Pb in situ zircon analyses (LA-MC-ICPMS) were carried out in a plagiogranite vein associated eith dolerite to constrain the magmatic age of the Voykar massif.

Geological setting

The Voykar ophiolite occurs within large allocthonous complexes of oceanic and island-arc lithosphere (up to 200 km long, about 20—30 km wide, and more than 4 km thick). These complexes overthrust deformed units of the East-European paleo-continent. Most of the Voykar massif is composed of tectonised mantle harzburgites and dunites. In the central part of the Voykar massif, the plutonics units are exposed at the north-western (Lagorta area) and south-eastern region (Trubaju area) (Fig. 2). In both regions, the base of the allochthon is marked by exposures of garnet-zoisite amphibole and locally blueschists. The ophiolite sequence includes the following units [4] (Fig. 2):

Harzburgite is the dominant mantle residual rock, forming the most part (6—7 km in thick) of the ophiolite section. Dunites and, more rarely, wehrlites occur within harzburgites as veins, dikes and lens-like bodies, with gabbro-ultramafic section. Interlayered *dunite wehrlite and clinopyroxene* (100 to 700 m thick) crop out along the eastern boundary of the harzburgite body and locally along its western boundary, near the base of the allochthon. Rare interstitial diopside and/or anorthite irregularly impregnate dunite; a stronger clinopyroxene enrichment occurs as lens-shaped werhlite layers with foliated diopside aggregates. Gabbronorite, layered and banded gabbro, partially metamorphosed under greenschist-facies conditions, occur eastwards of wehrlite and pyroxenite, upward in the section. These rocks are intruded by hornblende pegmatoid gabbro or compose blocks 0.5 to 1.5 km in size within massive isotropic gabbro. Diabase dikes (sheeted dikes of both pyroxene and plagiophyric rocks and later plagiophyric dike swarms) crop out east of the gabbro units and are closely akin to isotropic amphibole gabbro, texture of which varies from fine-grained to pegmatite. Abundant screens and xenoliths of dunite, metamorphosed harzburgite, wehrlite and gabbronorite 1 to 10 m sized occur within dikes. The diabases and isotropic amphibole gabbros are intruded by tonalite to the south-east of the massif.

[5] postulated that the Voykar crustal and mantle rocks are complementary in terms of Nd and Sr isotopic compositions. Their 387 ± 34 Ma Sm-Nd age (whole-rock isochron for a serie of ultramafic and mafic rocks) is constrained by dating of tonalites which cross-cut the eastern margin of the Voykar ophiolite (400 ± 10 Ma; [3].

Methods and results

Plagiogranite samples of the Voykar massif, in its northeast portion, were collected for geochronological dating (Figs. 2 and 3). After heavy mineral separation, all zircons were mounted in epoxy in 2.5-cmdiameter circular grain mounts and polished until the zircons were just revealed. Handpicked zircons were micro photographed in transmitted and reflected light. Zircon grains are dated with laser ablation microprobe (New Wave UP213) coupled to a MC-ICP-MS (Neptune) at the Isotope Laboratory of Brasília University (UnB).

The zircon crystals recovered are colorless, prismatic and very clean. U-Pb analyses yielded concordant results, indicating a magmatic crystallization age of 427 ± 7 Ma (Fig. 3).



Fig. 1. Geological map of Polar Urals showing the distribution of the Voykar massif



Fig. 2. Geological sketch map showing the sampled plagiogranite associated to dolerites



Fig. 3. Concordia diagram for the plagiogranite samples
Conclusions

The U-Pb age from magmatic zircon grains of a plagiogranite sample introduce a different view on the age of the Voykar ophiolite. The new zircons age obtained for the Voykar ophiolite (427 ± 7 Ma; Wenlock Period or Middle Silurian) constrains the timing of oceanic crust generation in the precursor basin of the northern Uralides region. The reported island-arc sequences were dated at 400 ± 10 Ma, whereas the first subduction related magmatism of Andean-I-type granites of Urals Mountains were dated to about 370 to 350 Ma (Upper Devonian to Lower Carboniferous) [2], suggesting a relative time between the Voyakar ophiolite and beginning of subduction process in the Urals mountains.

The 387 ± 34 Ma age for the massif, obtained by [3], is thus not precise and too discordant with the starting time of the rifting stage in the development of the northern Uralides (Late Cambrian — Early Ordovician).

References

1. Alvarez-Marron, J. Tectonic processes during collisional orogenesis from comparison of the Southern Urals with the Central Variscides. In: Brown, D., Juhlin, C., Puchkov, V. (Eds.), Mountain Building in the Uralides: Pangea to Present. Geophysical Monograph. V. 132. American Geophysical Union, 2002. P. 83–100.

2. Bea, F., Fershtater, G., Montero, P. Granitoids of the Urals: implications for the evolution of the orogen. In: Brown, D., Juhlin, C., Puchkov, V. (Eds.), Mountain Building in the Uralides: Pangea to Present. Geophysical Monograph, vol. 132. American Geophysical Union, 2002. P. 211–232.

3. Buyakayte, M. I., Vinogradov, V. I, Kuleshov, V. V., Pokrovskiy, B. G., Saveliev, A. A. & Savelieva, G. N. Isotope geochemistry in ophiolites of Polar Urals. *Transactions*, 1983. 376. 179 p.

4. Pertsev, A., Savelieva, G. N. & Simakin, S. G. Parental melts imprited in plutonic rocks of the Voykar ophiolite, Polar Urals: evidences from clinopyroxene geochemistry. *Ofioliti*, 2003. **28** (1): P. 33–41.

5. Sharma, M., Wasserburg, G. J., Papanastassiou, D. A., Quick, J. E., Sharkov, E. V. & Laz'ko, E. E. 1995. High ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd in extremely depleted mantle rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **135**: P. 101–114.

Влияние кальцита и доломита на фильтрационноемкостные свойства пород-коллекторов нефти и газа

Т. В. Антоновская^{1,2}

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *tvantonovskaya@geo.komisc.ru* ²Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *tat-atv@yandex.ru*

В пределах осадочного чехла Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции в палеозойской части разреза выделяется три карбонатных нефтегазоносных комплекса: среднеордовикско-нижнедевонский, доманиково-турнейский и верхневизейско-нижнепермский. Породами-коллекторами, содержащими залежи нефти и газа, являются известняки и доломиты. Наиболее древний из вышеперечисленных нефтегазоносных комплексов, среднеордовикско-нижнедевонский, является наиболее перспективным, а наиболее молодой верхневизейско-нижнепермский — продуктивным, судя по анализу геологических и извлекаемых запасов нефти и газа. В настоящий момент всё более пристальный интерес направлен к промышленно-продуктивным нефтегазоносным горизонтам на месторождениях с максимально выработанными запасами углеводородов, в том числе к московским отложениям среднего карбона Вуктыльского месторождения. Это связано с тем, что в аллохтоне Вуктыла находилось крупное газоконденсатное месторождение, запасы которого в настоящий момент иссякли. В связи с тем, что залежи конденсатного газа в отдельных горизонтах были с нефтяными оторочками, наступило время извлечения нефти из этих интервалов. Для подбора технологии с целью наиболее максимального извлечения оставшейся в пластах нефти в ряде научноисследовательских институтов России был проведен анализ результатов полевых и лабораторных исследований, в том числе по физике пласта, петрофизике, геофизике, опробованию и испытанию скважин, геохимии пластовых флюидов, макро- и микроописания керна и др. Автором на ряде скважин Вуктыльского месторождения проведены микроисследования керна в больших шлифах [1, 2]. Результаты использовались для обоснования фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов, отражённых в параметрах открытой пористости и газопроницаемости, а также угла смачиваемости пород, полученных петрофизическими методами.

Московские карбонатные отложения среднекаменноугольного возраста на исследуемом месторождении представлены в основном органогенными и органогенно-обломочными известняками, а также — вторичными доломитами. Известняки сложены преимущественно минералами кальцита, доломитовые прослои — минералами доломита. На глубине, превышающей 3000 м, в тектонически сложных районах, основная фильтрационная роль принадлежит трещинам как тектоническим, так и литологическим как в доломитах, так и в известняках, а также — межзерновым каналам, хорошо развитым в доломитах [3]. Емкостная составляющая — поры, каверны и трещины, по ходу которых развиты вторичные поры выщелачивания. Особенность строения минералов кальцита и доломита определила их функции как коллекторов с разными фильтрационно-емкостными свойствами, которые чутко реагируют на термобарические пластовые условия, тесно связанные с глубиной [4].

Минералы кальцита составляют ассоциации микро-тонко-мелкозернистых известняков органогенного и органогенно-обломочного генезиса причудливой формы, что мешает тектоническим трещинам проникать во всё большие области данных ассоциаций. В связи с этим трещины более прямолинейны, площадь сети их распространения ограниченная. Минералы вторичного доломита имеют более крупные размеры, более ровные рёбра и гладкие поверхности граней, поэтому тектонические трещины в их пределах неровные, угловатые, разветвляющиеся, оконтуривают грани зёрен доломитов по межзерновым каналам, сеть трещин охватывает большие площади. В результате в доломитах больше взаимосвязанного пустотного пространства, чем объясняются лучшие фильтрационно-емкостные свойства в сравнении с известняками, сложенными минералами кальцита. Последние, в свою очередь, более гидрофильны, чем доломиты, потому что площадь контакта между породой и водой максимальна ввиду чрезвычайной витиеватости и шероховатости поверхности известняка с зёрнами кальцита микро-тонко-мелкой размерности. Влияние температурного фактора — чем горячее среда, тем более гидрофильна карбонатная порода, независимо от состава её минералов — кальцита или доломита [5], что особенно заметно с глубины 3700 м.

Литература

1. Методика изучения трещиноватости горных пород и трещинных коллекторов нефти и газа. Тр. ВНИГРИ под ред. Е. М. Смехова. Л.: Недра, 1969. 129 с.

2. Методическое руководство по литолого-петрографическому и петрохимическому изучению осадочных пород-коллекторов / Л. П. Гмид, Л. Г. Белоновская, Т. Д. Шибина, Н. С. Окнова, А. В. Ивановская; под ред. А. М. Жаркова. СПб.: ВНИГРИ, 2009. 160 с.

3. Коллекторы нефти и газа на больших глубинах. Всесоюзный семинар, 4—6 февраля 1975 г., тезисы докладов. М.: Академия наук СССР, 1975. 192 с.

4. Лодочников В. Н. Главнейшие породообразующие минералы. Л.: Госгеолиздат, 1947. 244 с.

5. Hamouda A. A. and Gomari KAR: «Influence of Temperature on Wettability Alteration of Carbonate Reservoirs», paper SPE 99848, presented at the SPE/DOE Symposium on Inproved Oil Recovery, Tulsa, April, 22–26, 2006.

Глинистые минералы как важный фактор влияния на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов нефти и газа

Т. В. Антоновская^{1,2}

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *tvantonovskaya@geo.komisc.ru* ²Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар; *tat-atv@yandex.ru*

Глинистые минералы в нефтегазогеологической и нефтегазодобывающей отрасли играют важную роль при бурении и освоении скважин. Правильное и своевременное определение глинистых минералов, входящих в состав пород-коллекторов и флюидоупоров как в терригенных, так и в карбонатных нефтегазоносных комплексах, позволяет подобрать наиболее оптимальные технологии бурения скважин с определённым химическим составом буровых растворов. Буровые растворы являются основным атрибутом при выносе из забоя скважины выбуренной породы, при проходке интервалов с тектоническими разломами, зонами поглощения растворов, участками с возможным прихватом бурового инструмента. Неправильное или несвоевременное определение количественного и качественного состава глинистых минералов в комплексе с другими минеральными ассоциациями может привести и приводит к авариям на скважине, потере значительных материальных средств, вложенных в поисково-разведочное и эксплуатационное бурение.

Глинистые минералы относятся к филлосиликатам подрупп 1:1 и 2:1 [1]. Подгруппа каолинит-серпентинита (1:1) наиболее предсказуема и не представляет опасности угрозы аварийных ситуаций на скважинах. Подгруппа 2:1 включает в свой состав тальк-пирофиллиты, смектиты, вермикулиты, хлориты и слюды. Смектиты есть ди- и триоктаэдрические. Монтмориллонит относится к диоктаэдрические. Монтмориллонит относится к диоктаэдрическим, сапониты — к триоктаэдрическим смектитам. Слюды также есть ди- и триоктаэдрические. Биотиты — представители триоктаэдрических, мусковиты и иллиты — триоктаэдрических слюд.

В природе чаще встречаются смешанно-слойные минералы, поэтому важной задачей является точное определение глинистых минералов в данном смешанно-слойном сообществе, и их количественное соотношение. Наиболее частые пары: иллит-вермикулит, иллит-смектит, хлорит-вермикулит, хлорит-смектит, каолинит-смектит. Практически нет в природе хлорит-иллита, каолинитхлорита, каолинит-иллита.

Особенности состава и строения глинистых минералов позволяют им быть как флюидоупорами высокого качества на глубинах, не превышающих 3000 м, так и проводящими толщами. На глубинах, превышающих 5000 м, основная роль вмещающих ёмкостей углеводородов принадлежит трещинным и порово-трещинным коллекторам разного литологического и минералогического состава. Глины, преобразованные в аргиллиты в связи с потерей межслоевой и межмолекулярной воды, уже не являются флюидоупором, в отдельных случаях входят в состав трещинных коллекторов. Этот факт следует учитывать при интерпретации комплекса геофизических материалов по стволу скважин (ГИС), детальной корреляции разреза с целью построения модели природного резервуара, содержащего пластовые флюиды, с коллекторами и покрышками. Если по электрическим и радиоактивным каротажным кривым выделяется глинистый прослой, это не значит, что данный прослой есть флюидоупор. Следует привлечь данные акустического каротажа, чтобы убедиться, что данный аргиллитовый прослой не содержит сети трещин и других пустот, которые могут быть путями перемещения пластовых флюидов из областей с более высокими пластовыми давлениями в области более низких давлений. Если данные глины содержат значительное количество минерала смектита (монтмориллонита), то бурение этих интервалов следует проводить не на водном растворе, потому что смектит имеет свойство разбухать и возвращаться в пластичное состояние на больших глубинах, чем хлорит, что может привести к прихвату инструмента. Если смектит есть в составе карбонатных или терригенных пород-коллекторов, то в призабойной зоне может резко ухудшится фильтрационно-емкостная характеристика коллекторов в связи с разбуханием смектита, что приведёт к уменьшению пустотного пространства. Если подобный пласт обладает высокой поглощающей способностью, то ухудшение коллекторских свойств распространится на более дальние расстояния от забоя.

В Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции в палеозойских отложениях преобладают хлориты разного генезиса, но ведущие себя сообразно своему составу и строению [1]. Поэтому бурение скважин на территории (суше) провинции глубокопогруженных горизонтов происходит в основном на глинистых растворах со значительным содержанием воды. Хлориты представляют собой тот вид глинистых минералов, которые, потеряв однажды молекулы воды из своего состава, не способны её вернуть в прежнее межмолекулярное положение. Именно хлориты могут быть проводящей толщей на глубинах с 3000 м и неплохими коллекторами трещинного типа на глубинах, превышающих 5000 м. По данным ГИС и хлориты и смектиты представлены практическими похожими электрическими и радиоактивными параметрами, что требует наибольшей бдительности геологов, чтобы не «потерять» скважину. На представителей научно-исследовательских институтов ложится ответственность наиболее чёткого определения минерального состава глин как в породах-коллекторах, так и во флюидоупорах.

Литература

1. Кринари Г. А., Храмченков М. Г. Образование и миграция природных наночастиц в нефтяных пластах. Казань: Изд-во КГУ, 2008. 285 с.

Минералогическая изученность Пай-Хойско-Южноновоземельской провинции: анализ кадастра минералов, сохранение минерального разнообразия

И. С. Астахова Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар; *astakhova@geo.komisc.ru*

Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция (МП) выделяется в пределах Пайхойского поднятия и южная часть острова Новая Земля. Пайхойское поднятие представляет собой две крупные, сложнопостроенные тектонические пластины, в строении которых принимают участие седиментогенные и терригенные комплексы со слабым проявлением магматизма. Среди пассивно-окраинных осадочных формаций представленных карбонатным комплексом палеошельфа и сланцевым комплексом континентального склона проявлен Центрально-Пайхойский базальтоидный комплекс. В северной части Пайхойской минералогической провинции обнаружены телетермальная полиметаллическая, баритовая, флюоритовая и мышьяковистая минерализации. В центральной части области широко развита сульфидная кобальт-медно-никелевая минерализация [4].

Многолетние топоминералогические исследования по изучению геологического строения Пайхой-Южноновоземельской провинции дали высокую степень детализации по региональной минералогии. Первые наиболее детальные исследования по минералогии территории проведены сотрудниками Института геологии под руководством академика Н. П. Юшкина. Уже в первые годы исследования, проводимые в 70-е годы прошлого века, были выявлены редкие минералы вавеллит, крандаллит, кадмиевый сфалерит, дестинезит, V-As германит и др. В работах Н. П. Юшкина, Б. А. Остащенко, А. Ф. Кунца, А. Б. Макеева, Ю. Н. Ромашкина, К. П. Янулова, М. В. Фишмана, Н. И. Тимонина, Н. В. Калашникова, Я. Э. Юдовича описаны особенности геологического строения и выявлен общий минералогический облик провинции. Наиболее полная сводка по минеральному разнообразию территории приведена в работе Н. П. Юшкина «Опыт среднемасштабной топоминералогии (Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция)», в которой указаны 161 минерал, из них более 19 новых для региона минералов и их разновидностей [3]. Современный объем минерального кадастра составляет 214 минералов и химических разновидностей

На основе своих исследований по минералогии Пайхойско-Южноновоземельской провинции Н. П. Юшкин разработал методику анализа минеральных собраний, которая является единственной генетико-информационной методически разработанной в области изучения структуры и разнообразия минералогических объектов [2, 3, 4]. Современный облик Пайхойско-Южноновоземельской МП по кристаллохимической структуре отличается высокими силикатным и оксидным показателями, а так же присутствием простых веществ. Минерально-видовое разнообразие Пайхойско-Южноновоземельская МП изменяется в ряду СЛ>ХСН≈КС>О>ПВ>Г. Относительно других минералогических провинций Тимано-Североуральского региона территория отличается преобладанием сульфатных соединений, что указывает на широкое развитие низкотемпературной минерализации и участие экзогенных процессов в становлении минерального облика провинции. Кристаллосимметрийное разнообразие минералов для исследуемого региона отличается преобладанием минералов кубической и моноклинной сингоний, отражающееся в симметрийно-ранговой формуле Мон_{30,2}-Куб_{21,7}-Ромб_{19,3}-Триг_{11,8}-Тетр_{8,5}= -Гекс_{8.5}-Трик_{3.3}. Проведен анализ регионального кадастра по вхождению в состав минералообразующих химических элементов. Установлено, что в организации Пайхойско-Южноновоземельской провинции преобладают минералы халькофильнолитофильных и сидерофильных металлов. Отдельные сегменты данной провинции отличаются и по химической специализации. Кара-Силовский район характеризуется широким распространением минералов Cd (гринокит, хоулиит), которые связаны с кварц-халькопирит-сфалеритовой формацией. Широко представлены минералы полиметаллов (Pb, Zn, Cu). Наиболее распространены сульфиды кобальт-медно-никелевого оруденения, связанные с долеритовым комплексом. Данные рудопроявления объединены в Центральнопайхойский минерагенический комплекс. Наиболее распространенным минералом ванадиевой минерализации является сульванит, локализованный в каменноугольных известняках в бассейне pp. Кара,

Силовы, Песчаной. Таким образом, минеральные комплексы Пайхойско-Южноновоземельская МП отличаются от провинций Центрально-Уральской зоны преобладанием силикатов и кислородных солей с локальными проявлениями рудной минерализацией (Cu, Ni, Co,Mn, Al, Ba). Данные особенности минеральной организации провинции связаны со слабым проявлением глубинных процессов и более широким распространением верхнелитосферных образований [1].

Музейные фонд насчитывает 11 монографических минералогических коллекций объемом более 1 тыс образцов и ряд выставочных собраний из месторождений и рудопроявлений Центрально-Пайхойского и Северо-Пайхойского регионального поясов, острова Южного Новой Земли и острова Вайгач. Фондовое собрание отражает лишь 29 % кадастра минералов изучаемой территории. Установлены низкие показатели (50—60 % от объема) для простых веществ, галидов, халькогенных соединений, фосфатов и сульфатов.

В отличие от неметаллов, которые представлены в фондах музеях, не достаточно отражены самородные металлы. Ртуть, свинец и цинк, ограниченные размерным фактором, не охарактеризованы в музейных коллекциях. На Пай-Хое известны находки муассонита, однако данный минерал не представлен в фондах. Изучение минералогии и генезиса флюоритовых месторождений Уральско-Новоземельской формации позволили сформировать четыре музейные коллекции объемом более 200 образцов, охватывающие как саму флюоритовую минерализацию, так и вмещающие породы. Коллекции флюорита являются наиболее представительными из минералогического собрания. Однако, из галогенидов не представлены в фондах иодаргирит и маршит. Пайхой-Южноновоземельская провинция отличается находками редких сульфатов и фосфатов. Лишь на 65 % собрание музея отражает минералогическое разнообразие этих классов. Для Пайхой-Южноновоземельской провинции характерно широкое разнообразие минералов класса сульфидов и их аналогов. В коллекциях представлены наиболее распространенные халькогенные соединения, однако редкие представители данного типа минералов отсутствуют. Практически полностью не находят отражения теллуриды и арсениды, которые установлены только в данной провинции (винсентит, вавринит). Наиболее полно в музейных фондах отражены силикаты, карбонаты и оксиды. Из оксидов отсутствует лишь редкие — гетеролит, литиофорит, бузерит. В провинции из классов силикатов обнаружено 65 минеральных вида и их разновидностей, из них 15 не представлены в фондах музея.

Увеличение представительности можно добиться путем проведения более детального повторного исследования имеющегося материала в фондах музея. Дублирующий каменный материал по топоминералогическим исследованиям данной территории собран в 6 рабочих архивных коллекциях объемом более 1,5 тыс. образцов и проб. Сотрудники института активно пользуются этими материалами и берут их за основу для проведения научных исследований.

Литература

1. Астахова И. С. Статистический подход в анализе кадастра минералов Европейского Севера-Востока // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: материалы 21-й научной конференции. Сыктывкар, 2012. С. 15—18.

2. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии (избранные проблемы). Л.: Наука, 1977. 291 с.

3. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии (Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция). Л.: Наука, 1980. 376 с.

4. Юшкин Н. П. Топоминералогия. М.: Недра, 1982. 258 с.

Эволюция минералообразующего раствора, проницаемость и трещиноватость гранитов Волынского пегматитового поля (Украинский щит)

Д. К. Возняк¹, А. Я. Ходоровский²

¹ИГМР им. Н. П. Семененка НАН Украины, Киев; dkvoznyak@ukr.net ²ЦАКИЗ ИГН НАН Украины, Киев; artur@casre.kiev.ua

Камерные пегматиты в земной коре формировались на небольшой глубине (1.0—3.5 км), что определяет общие черты эволюции минералообразующего водного раствора в период роста кристаллов в полостях свободного роста (камерах). Увеличение размеров пегматитовых камер сопровождалось ростом трещинной проницаемости пород. Её увеличение вызывало уменьшение гидродинамической герметичности камер: флюидная система из закрытой через промежуточную сменилась открытой, а флюидное давление изменялось от литостатического значения через промежуточное до гидростатического.

Волынское пегматитовое поле генетически и пространственно связано со становлением Коростенского плутона (Волынский мегаблок Украинского щита) [2]. Пегматитовое поле расположено вблизи западного контакта гранитов Коростенского плутона с массивом основных порода и приурочено к зоне крупного разлома глубокого заложения, который определил контакт гранитов с основными породами. Слагающие его разломы оказали влияние на формировании камерных пегматитов, как на магматической стадии, так и на стадии метасоматического их преобразования, в период роста кристаллов. Трещинная проницаемость разломов непостоянная, она меняется в зависимости от изменения интенсивности и направления тектонических движений. Установлено, что на протяжении всего периода формирования пегматитов не происходило принципиальной перестройки структурного плана района. Об этом свидетельствуют результаты анализа ориентировки границ отдельных зон пегматитовых тел, выполненные на основании анализа погоризонтных планов пегматитовых тел [3]. Связь пегматитов с промежуточными значениями плотности линеаментов (мегатрещин) всех систем свидетельствует о их приуроченности к зонам с оптимальной трещинной проницаемостью пород. Это хорошо согласуется с представлениями о формировании оруденения при оптимальных скоростях движения минералообразующих растворов [3].

Смена параметров минералообразующих растворов в процессе роста кристаллов в полостях свободного роста в пегматитах Волыни представляется таким образом (см. таблицу).

Изменение агрегатного состояния, химического состава, солевой концентрации минералообразующего раствора зиждется на относительном

Гидродинамическая герметичность камер	Флюидное давление	Агрегатное состояние минералообразующего водного раствора	Температура, давление
Промежуточная	От ≤ литостатического до ≥ гидростатического	От гомогенного (Ж — Г, плотность близка к критической) до гетерогенного (концентрированный солевой раствор с 50—60 — 30—35 мас. % NaCl + водяной пар плотностью 0,05—0,20 г/см ³) *	~600 – 250—200 °C, от ~100 до 10—25 МПа
Открытая	Гидростатическое, при поступлении потоков СО ₂ -флюида превышающее его в разной степени	Гетерогенное (Ж+Г), ** гомогенное	≥(200—230) °C, ≥(10—25) МПа

Состояние минералообразующего флюида в период роста кристаллов в камерах пегматитов Волынского пегматитового поля

Условные обозначения. Ж — жидкость, Γ — газ; * — кратковременное поступление солевых расплавов (~(80—85) мас. % NaCl), 500—550 °C); ** — кратковременное поступление потоков CO₂-флюида, давление которых в камерах возрастало с юга на север пегматитового поля от 10—25 до \geq (70—80) МПа, а температура — от ~200—230 до более 450—500 °C.

возрасте флюидных включений [1] и отличается высокой достоверностью и детальностью.

Поступления в камеры флюидов, обозначенных в таблице знаками *, **, вызваны интенсивными тектоническими подвижками. Они близки по времени проявления, но отличаются источниками. Флюидные потоки CO₂, вероятно, связаны с процессами внедрения даек диабазов, габбродиабазов и др. во вмещающие пегматитовое поле породы.

Литература

1. Калюжный В. А. Перенаполнение жидких включений в минералах и его генетическое значение // Минерал. сб. Львов. ун-та, 1961. № 2. Вып. 2. С. 124—131.

2. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. Львов: Вища школа, 1973. 360 с.

3. Ходоровский А. Я. Количественное изучение разрывных нарушений для целей прогнозирования в условиях Украинского щита (по материалам аэрофотосъемки). Автореф. диссертации... кандидата геол.-минерал. наук. Львов, 1979. 23 с.

Уникальные составы расплавов витрифицированных пород Новгородской области

Л. И. Глазовская, Т. И. Щекина

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова; glazov@geol.msu.ru; t-shchekina@mail.ru.

В природе обнажения стеклосодержащих пород могут иметь различный генезис: вулканический, импактный, это могут быть остеклованные в результате удара молнии породы (фульгуриты). В Европе встречаются также обнажения пемз витрифицированных фортов. Температура импактного расплава достигает 2200—3000 °С, для тектитов Т — 3500 °С. Фульгуриты образуются из расплава с температурой выше 3500 °С, в отличие от вулканических расплавов, где она, как правило, не превышает 1000—1200 °С. Температура плавления силикатных пород (гранитов, гнейсов, базальтов, слюдистых сланцев), из которых образовались пемзы витрифицированных фортов, колеблется в пределах 1050—1235 °С.

В настоящее время в Европе известно более 200 витрифицированных фортов, в русскоязычной литературе информации по породам витрифицированных фортов нет. Эти стекловатые породы, макроскопически похожие на вулканические пемзы, считаются остатками древних (времен позднего Бронзового века, 12-8 век до нашей эры) витрифицированных укреплений, состоящих из пемз, полученных в результате плавления вмещающих их пород в специально построенных из бревен деревянных конструкциях. Размер обнажений измеряется десятками метров до 140 метров. Определить генетическую принадлежность стеклосодержащих пород даже при тщательном их изучении не всегда легко. Например, Пемзы Эль Гаско (Испания) рассматривались как вулканические, существовала гипотеза фульгурита, затем эти пемзы рассматривались как пемзы витрифицированных фортов. После доказательства присутствия в них рингвудита и определения параметров его решетки, эти пемзы стали рассматриваться как выбросы из импактного кратера [1]. В России такие обнажения до настоящего времени не описаны, и нами сделана попытка впервые описать обнажения пемз и стеклосодержащих пород в береговых обнажениях реки Мсты (район г. Боровичи). На доломитовых породах залегают черные пемзы мощностью до полу метра, на которых растут вековые сосны. Это место развития карста и в некоторых карстовых воронках можно найти куски светло зеленого стекла или корочки такого стекла на доломитах, а также обломки черных пемз. Нами изучались образцы двух типов пород: пемзы с обломками гранитоидов и кварца и карбонатные породы, испытавшие термическое и химическое воздействие при взаимодействии с кислым силикатным расплавом. Пемзы образовались при плавлении гранитного материала и их стекла соответствуют по составу щелочным трахитам с высоким содержанием щелочей, однако на классификационных диаграммах эти составы выходят за пределы обычных для природных пород полей. Этот факт позволяет отнести изучаемые стекла к стеклам искусственного происхождения. Наиболее интересны стекла, образовавшиеся при взаимодействии доломита с кислым силикатным расплавом: они фиксируются в виде свежих стекол зеленоватого цвета на поверхности образцов диопсидовой породы (состоящей из диопсида на 80-90 %, волластонита и стекла, см. рисунок), и в интерстициях между кристаллами пироксенов. Футляровидная форма кристаллов волластонита свидетельствует о том,



Стеклосодержащая диопси-довая порода с футляровидными кристаллами волластонита

что они кристаллизовались из расплава в режиме быстрого охлаждения. В областях повышенной пористости образца встречаются прожилки шириной до 400 мкм, сложенные в центре диопсидом и небольшим количеством волластонита, по краям эта ассоциация замещается окерманитом. Крайняя прерывистая зона этих прожилков мощностью около 10 мкм сложена монтичеллитом. Стекло, слагающее промежутки между пироксеновыми фазами, представлено кислыми (с содержанием SiO₂ от 74.18 до 78.86 %), умереннощелочными, высококалиевыми составами. Его особенностью является необычное для кислых стекол высокое содержание MgO (от 3.05 до 5.11 %) и отсутствие или чрезвычайно низкое содержание Al₂O₃ (от 0 до 0.68 %). Состав этих стекол можно было бы сравнить только с разновидностями лампроитов Австралии, образование которых связывают с захватом глубинными газовыми потоками кварца древних кварцевых песчаников и выносом их на поверхность наряду с магматическим материалом. Однако нам представляется, что необычность изученных стекол, их геологическая позиция, несоответствие по составу никаким магматическим, метаморфическим или осадочным породам, встречающимся в природе, свидетельствует об искусственном происхождении обнаруженных стекол. По-видимому, нужно считать, что их возникновение связано с деятельностью человека, и называть их витрифицированными породами в соответствии с классификацией европейских ученых.

Литература

1. Глазовская Л. И., Фельдман В. И Петрология рингвудитсодержащих пемз района Эль Гаско (Западная Испания) // Петрология. Т. 20 № 5 С. 450-457.

Применение рентгеновской компьютерной томографии при изучении карбонатных коллекторов

И. И. Даньщикова¹, Т. В. Майдль¹, Е. О. Стеценко² ¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *iidanshikova@geo.komisc.ru* ²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань; *e.statsenko@yahoo.com*

В работе обсуждаются результаты анализа структуры пустотного пространства в карбонатных породах, проведенного при помощи компьютерной рентгеновской томографии, поляризационного и растрового электронного микроскопов. Компьютерная томография в настоящее время все чаще применяется в нефтегазовой геологии для исследования пустотного пространства.

Рентгеновское сканирование проводилась в Казанском (Приволжском) федеральном университете при помощи томографа (КТ) V |tome|XS 240 (GE Phoenix X-ray) [оператор Е. О Стаценко]. Анализируемые образцы представляли собой цилиндры диаметром 0.5 см длиной 0.5—1.2 см. При съемке были использованы кварц и кальцит в качестве маркера плотности. Съёмка выполнена с использованием микрофокусной трубки при ускоряющем напряжение 90 КВ, токе 110 мА и пространственном разрешении 12.5 мкм. Компьютерная обработка результатов проводилась с помощью пакета программ Avizo Fire 7.1.

На базе ЦКП УрО РАН Геонаука для уточнения вещественного состава, морфологии пустотного пространства и структуры пород проводилось электронное сканирование образцов на микроскопе JSM 6400, оснащенного энергодисперсионным спектрометром «Link» [оператор В. Н. Филиппов]. Анализировались литотипы пород наиболее характерные для продуктивных разрезов D_1 - S_2 гряды Чернышева (Адакская площадь) и Хорейверской впадины (Среднемакарихинское месторождение) (см. рисунок).

Литотип I. Доломит сульфатизированный глинистый. Отобран из кернового материала овинпармского возраста Адакской площади. Основная масса состоит из мелко-тонкозернистого сгустко-



Томографическое модели изученных карбонатных пород

во-комковатого доломита. Реже встречается крупно-среднезернистый новообразованный доломит по порам и реликтам детритовых структур. По результатам электронного сканирования по пустотам и трещинам наблюдаются эпигенетические выделения гипса, органика. В образце отмечаются извилистые различно ориентированные трещины, с раскрытостью около 0.1 мм.

На томограммах 3D-модели отчетливо выделяются системы микротрещин отрыва и скола, в которых концентрируются пустоты изометричной формы (рисунок, А). Отдельные пустоты отчетливо сообщаются между собой посредством пережимов-каналов, формируя прерывистые «цепочки» пустотных скоплений. Трещины отрыва сигмовидной формы, неровные, прерывистые, имеют малое протяжение. Трещины скола более прямолинейные, протяженные. Трещины и пустоты в ряде случаев взаимосвязаны друг с другом. Общая пористость составляет в среднем 0.5 %.

Литотип II. Доломит вторичный среднекрупнокристаллический. Образец отобран из кернового материала седъельского возраста Адакской площади. В породе отмечаются пустоты выщелачивания различного размера (0,05— 0,2 мм) и микротрещины. Отмечаются участки трещиноватости и тектонического разрушения породы — зоны катаклазитов, а также участки сульфатизации. Трещины скола по результатам сканирующего электронного микроскопа неровные, ступенчатые, шероховатые, часто со следами травления. В пустотах расширения трещин доломит хорошо окристаллизован. На поверхностях граней отмечаются мелкие зародыши кристаллов гипса и соли.

При визуализации 3D-модели наблюдаются участки локализации пустот различного характера (рисунок, Б). В правой нижней части сетевой модели образца можно наблюдать наиболее проницаемую зону. Пространственно она связана с зоной тектонического дробления породы. Левая часть сетевой модели отражает наименее проницаемую зону. С трещинами связаны также пустоты выщелачивания в околотрещинном пространстве. В отличие от предыдущего образца одиночные пустоты не характерны. Общая пористость составляет в среднем 3.2 %.

Литотип III. Доломит вторичный мелко-среднекристаллический, пористый, нефтенасыщенный. Отобран из керна (толщи нижнего силура) Среднемакарихинского месторождения. В породе наблюдаются стилолитовые швы, по которым отмечаются примазки коричневого, реже черного битума. Встречаются довольно крупные поры неправильной формы, частично или полностью заполненные гипсом или нефтью.

На 3D-моделях наблюдается объемная картина объединенных в ячеистую структуру пустот и отдельные крупные поры (рисунок, В). Формирование такого распределения пустот обусловлено, вероятно, изотропным распределением первичного пустотного пространства образца (биоморфная или межформенная пустотность). Общая пористость составляет в среднем 1.5 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать выводы о том, что изученные образцы относятся к низкоёмким коллекторам. Особенности строения коллекторов Среднемакарихинского месторождения обусловлены широким развитием процессов гипергенного преобразования отложений в результате предверхнедевонского размыва. В то время как на формирование коллекторских толщ Адакской площади большее влияние оказали процессы тектогенеза. Исследование пустотного пространства коллекторов методом рентгеновской компьютерной томографии позволяет получать объемное изображение и изучать геометрию пустотного пространства (поры, трещины). Эти данные могут быть использованы в дальнейшем при изучении сложнопостроенных коллекторов залежей нефти и газа для создания геологических и фильтрационных моделей и выбора наиболее эффективного метода разработки месторождений.

Авторы искренне благодарны А. В. Журавлеву за ценные замечания и консультации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы УрО РАН «Закономерности размещения и условия формирования скоплений углеводорода в осадочных толщах Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции» (проект № 15-18-5-21).

Минералого-микроморфологические особенности строения генетических горизонтов и петрографический состав пород северотаежных почв Среднего Тимана

Е. В. Жангуров¹, М. П. Лебедева², И. И. Голубева³, Н. Х. Хачатурян³ ¹Институт Биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *zhan.e@mail.ru* ²Почвенный институт им. В. В. Докучаева, Москва ³Институт Геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Особенности почвообразования и выветривания на элюво-делювии магматических пород средне-основного состава (долериты, базальты) на Среднем Тимане к настоящему времени исследованы недостаточно. Литературные данные по характеристике данных почв единичны [1, 2], а также отсутствуют данные по минералогическому составу песчаных фракций, макро- и микроморфологическому строению, что не позволяет в полной мере оценить особенности генезиса и проявления элементарных процессов почвообразования и сравнить эти почвы с литературными данными.

Целью данной работы являлось исследование минералого-микроморфологических особенностей строения почв Среднего Тимана, формирующихся на магматических породах средне-основного состава.

Минералогический состав исследован в петрографических шлифах пород и почвенных шлифах, изготовленных из ненарушенных микромонолитов основных генетических горизонтов, а также в крупнопесчаных фракциях (1.0—0.25 мм) иммерсионным методом. Микроморфологические исследования были проведены по классическим методикам с использованием минералогического микроскопа нового поколения Olympus BX51 с цифровой камерой Olympus DP26. Для диагностики отдельных зерен минералов был применен сканирующий электронный микроскоп JEOL 6610 LV с энергодисперсионным микроанализатором элементного состава INCA Xact фирмы Oxford Instruments (Институт географии PAH, г. Москва).

Район исследований расположен в северотаежной подзоне тайги на Среднем Тимане, в бассейне верхнего течения р. Вымь (разрез 34-Ж; 64° 19' с. ш.; 51° 08' в. д.), р. Печорская Пижма (разрез 1-Ж; 64° 50' с. ш.; 51° 26' в. д.). Объектами исследования являлись 2 типа почв, сформированных (а) на древних гидротермально переработанных основных породах — на элювиальной коре выветривания базальтов (почвенный разрез 1-Ж) и (б) на элюво-делювии базальтов и долеритов с небольшой примесью кислого аллохтонного ледникового материала (разрез 34-Ж). Морфологический профиль сравниваемых почв характеризуется высокой щебнистостью и закономерным возрастанием количества и размеров обломков пород вниз по профилю (до 60-80 % на глубине 40-45 см в горизонте ВС-С).

В разрезе 1-Ж минеральный состав пород представлен основными плагиоклазами, пироксеном, магнетитом, которые в разной степени подверглись вторичным (постмагматическим) изменениям. В микроморфологических шлифах во всех почвенных горизонтах были обнаружены большом количестве мелкочешуйчатые светло-зеленые или желто-бурые плеохроирующие агрегаты глинистых минералов. Проведенная диагностика этих агрегатов при микроморфологическом анализе показала, что по кристаллооптическим свойствам их можно отнести к двум типам полиминеральных глинистых образований: к иддингситу и боулингиту. Иддингсит в шлифах диагностируется как яркоокрашенное красновато-коричневое или красновато-бурое вещество листовато-волокнистого строения, обычно образующее псевдоморфозы по оливинам. Боулингит в шлифах характеризуется как зеленоватый волокнистый агрегат и состоит из смектита и хлорита с примесью слюды и кварца. Применение сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором элементного состава выявило, что по химическому составу боулингит отличается от иддингсита более высоким содержанием алюминия и магния и более низким содержанием железа.

Для почв, сформированных средне-основными породами с небольшой примесью дальнеприносного кислого моренного материала в микроморфологическом строении горизонтов характерно большое количество сильно разрушенных, трещиноватых и выветрелых фрагментов долеритов с сохранившимися лейстами плагиоклазов. Выветрелость этих обломков не является результатом современного внутрипочвенного выветривания, а унаследована от древней гидротермальной проработки основных пород.

Таким образом, внутрипочвенное выветривание пород сводится главным образом к дезинтеграции (растрескиванию, дроблению) грубообломочного материала на составляющие минералы и освобождению из «минералов-контейнеров» глинистого материала — продукта догипергенного происхождения. Выявлено, что в почвах Среднего Тимана, степень выраженности физического выветривания обломочного материала зависит от его петрографического состава и структуры.

Литература

1. Горячкин С. В., Макеев А. О. Направления таежного почвообразования: спектр мезоморфных почв Европейского Севера // Почвообразование и выветривание в гумидных и семигумидных ландшафтах. М.: Изд-во Ин-та географии РАН, 1991. С. 8—72.

2. Жангуров Е. В., Тонконогов В. Д., Забоева И. В. Автоморфные почвы Среднего и Южного Тимана // Почвоведение, 2008. № 12. С.1413—1422.

Отражение флюидного режима минералообразования на вещественном составе пород щелочно-гранитного комплекса Халдзан-Бурэгтэг в Западной Монголии

К. С. Зенина, С. И. Коноваленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск; kszenina@ggf.tsu.ru

Известно, что фтор является очень активным комплексообразователем и играет важную роль в транспортировке редкометалльных и редкоземельных элементов, участвующих в формировании месторождений этих металлов. В соответствии, с чем логично полагать, что активность и концентрация фтора в расплавах и остаточных флюидах будет сказываться на особенностях вещественного состава пород и руд эндогенных объектов. Для подтверждения данного заключения был проведен сравнительный топоминералогический анализ минеральных кадастров двух пространственно разобщенных выходов щелочно-гранитного плутона Халдзан-Бурэгтэг в Западной Монголии, где раннее П. М. Карташовым была установлена существенная разница в режиме фтора для разных частей этого единого массива [1]. Халдзан-Бурэгтэгский плутон входит в состав одноименного щелочно-гранитного комплекса агпаитовых редкометалльных гранитов Монгольского Алтая. К нему относятся массивы: Улан-Хурэн, Гурван-Унэт, Улан-Унэт, Цогту-Ула, Цохни-Ула и сам Халдзан-Бурэгтэг. Промышленную значимость сегодня имеет только последний. На дневной поверхности он формирует два выхода — Северный и Южный, — различающиеся по своей структурной и минеральной организации. Южный выход имеет концентрическое строение и включает все фазы внедрения, выделяемые в пределах комплекса согласно В. И. Коваленко с соавторами [2]. Центральное положение в нем занимают агпаитовые редкометалльные граниты V и VII фаз внедрения.

Северный выход имеет более простое строение и сложен, главным образом, нордмаркитами I фазы внедрения. Редкометалльные разности в нем не обнаружены. В пределах обоих выходов, кроме интрузивных пород, широко распространены их позднемагматические дифференциаты — пегматиты и постмагматические производные — гидротермалиты и метасоматиты. Однако, наиболее характерны пегматиты и метасоматические образования для Северного выхода, особенно в районе горы Улан-Хурен, на склонах которой зафиксировано максимальное число пегматитовых тел (более двух десятков) и многочисленные тела эпидот-алланит-циркон-кварцевых метасоматитов с Zr-Nb-P3Э минерализацией (рудопроявление Цахирин Худук).

Для агпаитовых редкометалльных гранитов и сопровождающих их пегматитов Южного выхода характерны высокие содержания F (до 3—5 мас. %) и высокий коэффициент агпаитности (K_{агп} от 0,9 до 1,9), а для Северного выхода отмечаются крайне низкие содержания F [1]. Как следствие, в их минеральных кадастрах обнаруживается двукратная разница в видах содержащих видообразующий

фтор (для Южного — 8, для Северного — 4). Расчёт минеральных кларков [3] наиболее значимых для массива видообразующих элементов, к которым нами отнесены Се, La, Nd, Nb, Ta, Y, Yb, Zr и Ве, показал, что для разных частей массива они существенно различаются (см. рисунок, а). В конечном счете, это приводит к смене рудной профилизации, которая для Северного выхода Ве-Y-РЗЭ, а для Южного — Zr-Nb-РЗЭ. Избыточными для первого будут Се (11 видов), Ве (7 видов), Nb (5 видов), La (2 вида), для второго — Zr, Nb (по 7 минеральных видов), Се (8 видов) и Y (4 вида) (см. рисунок, а).

Объединенный минеральный кадастр массива включает 123 минеральных вида и около десятка разновидностей [4], 32 вида являются общими. Эндемиками богаче породы Южного выхода. По минеральным кларкам профильных элементов массив Халдзан-Бурэгтэг значительно превосходит минеральные кларки пород земной коры, с учетом всех известных сегодня в ней минеральных видов (см. рисунок, б). Это отражает аномальную природу данного объекта в отношении редких земель, прежде всего легких, ниобия, циркония и бериллия.



для общего числа известных минеральных видов в природе
Массив Халдзан-Бурэгтэг

Сравнительный анализ минеральных кларков видообразующих элементов: а — Южного и Северного выхода Халдзан-Бурэгтэгского комплекса; б — для всех известных минералов и комплекса Халдзан-Бурэгтэг. Примечание: общее число минералов 5091; для комплекса — 123

Литература

1. Карташов П. М. Эволюция минерального состава танталониобатов как индикатор флюидного режима при становлении массива агпаитовых гранитов Халдзан Бурэгтэг (Монгольский Алтай) // Тезисы докладов IX съезда ВМО. СПб. 1999. С. 71.

2. Коваленко В. И, Козловский А. М., Ярмолюк В. В. Отношение элементов-примесей как отражение смесимости источников и дифференциации магм щелочных гранитоидов и базитов Халдзан-Бурегтейского массива и одноименного редкометального месторождения, Западная Монголия // Петрология, 2009а. Т. 17. № 2. С.175—196.

3. Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Минеральные системы, основанные на числе видообразующих химических элементов в минералах: типы и распространенность в природе // Минералогия во всем пространстве сего слова. Материалы XII Съезда Российского минералогического общества. СПб, 2015. С. 25–27.

4. Зенина К. С. Сравнительная топоминералогия щелочных гранитоидов Западной Монголии / К. С. Зенина, С. И. Коноваленко // Материалы Второго Российско-Казахстанского международного научного совещания «Корреляция Алтаид и Уралид»: магматизм, метаморфизм, стратиграфия, геохронология, геодинамика и металлогеническое прогнозирование. Новосибирск, 2014. С. 61—65.

Геохимические особенности углеродсодержащих сланцев пуйвинской свиты (RF₂), Приполярный Урал

Н.С.Ковальчук

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kovalchuk@geo.komisc.ru

Изучение геохимических особенностей черных сланцев и пород черносланцевого типа представляет значительный интерес в связи с их перспективностью на наличие благородно-редкометального оруденения. В 1986—1990 гг. производственными работами Воркутинской ГРЭ (Вознесенский, Пыстин, 1991 г.) определены перспективы рудоносности верхнепротерозойских сланцевых толщ Приполярного Урала с концентрациями золота (0.6—5.2 г/т) и установлены признаки полиметаллического оруденения на значительных площадях распространения отложений пуйвинской свиты, в которых упоминалось о присутствии графита. В связи с этим выявление новых рудоносных объектов в углеродсодержащих породах с практически значимой металлоносностью вызывает большой интерес.

Ранее при исследовании кристаллических сланцев пуйвинской свиты (R_2 pv), развитых в обрамлении няртинского раннепротерозойского гнейсо-мигматитового комплекса, приуроченного к северной части Ляпинского антиклинория, нами была установлена углеродная минерализация, представленная поликристаллическим графитом [1].

Главными породообразующими минералами сланцев пуйвинской свиты наряду с кварцем и альбитом являются мусковит и хлорит. В небольших количествах присутствует эпидот и биотит. Среди акцессорных минералов обычны гранат, циркон, сфен, апатит, ильменит, пирит, халькопирит, рутил, титанит. Спектр акцессорных REE-содержащих минералов представлен монацитом, алланитом, бастнезитом, торитом и апатитом [2]. С помощью метода ИСП-МС (аналитик Д. В. Кузьмин, ЦКП «Геонаука», ИГ Коми НЦ УрО РАН) для сланцев пуйвинской свиты определен широкий спектр редких и редкоземельных элементов. Определения содержаний на данном предварительном этапе исследований проведено для малой выборки образцов (6 образцов углеродсодержащих сланцев и 3 образца вмещающих пород).

Сланцы пуйвинской свиты характеризуются надкларковыми и аномально высокими концентрациями Ті (4400 г/т, здесь и далее — средние значения), В (1400 г/т), Сг (160 г/т), Rb (140 г/т), Li (55 г/т), Ge (40 г/т), Нf (4 г/т), содержание золота составляет 4.95 г/т.

Околокларковые значения имеют Ва (630 г/т), Mn (400 г/т), Zr (170 г/т), REE (80 г/т), As (60 г/т), Co (13 г/т), Ga (19 г/т), Y (15 г/т), Cs и Nb (9 г/т), Th (7 г/т), Be (3.6 г/т), Ta и Ag (0.7 г/т).

Такие элементы как Zn, Pb, P, V, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, W, U и другие в изучаемых сланцах характеризуются нижекларковыми содержаниями.

Спектры распределения редких элементов в сланцах пуйвинской свиты имеют равномерный характер (см. рисунок). Изучаемые углеродсодержащие сланцы характеризуются преимущественным накоплением легких лантаноидов и слабым фракционированием тяжелых REE. Кривая распределения для нескольких образцов имеет Eu максимум, для сланцев из приконтактовых зон с вмещающими породами наблюдается ослабленный Eu минимум. При высоких концентрациях цериевых земель отмечается значительное накопление La по отношению к Sm и Yb. Степень обогащенности всего спектра REE хорошо коррелиру-



Распределение редких элементов в сланцах пуйвинской свиты. Концентрации элементов нормализованы по примитивной мантии [3]

ется с содержаниями в черных сланцах K₂O и суммарной щелочности — с возрастанием концентраций щелочей отмечается увеличение содержаний REE.

Золото относится к числу наиболее изученных элементов примесей черных сланцев. Это объясняется экономическим значением золоторудных месторождений, пространственно связанных с ними [4]. Кларковые содержания золота в кремнистых черных сланцах составляют 8.5 мг/т, аномальными можно считать содержания 20—35 мг/т, сильной аномалией — 35-50 мг/т, рудогенной аномалией — >50 мг/т [5]. В сланцах пуйвинской свиты выявлены резкие аномалии по золоту, среднее содержание Au составляет 4.95 г/т. В целом содержания золота варьирует от 2.61 до 6.62 г/т.

На данный момент форма нахождения золота в изучаемых сланцах не установлена. Однако известно, что основным минералом концентратором золота в породах черносланцевых толщ часто является пирит.

В целом, ассоциацию редких элементов, содержащихся в сланцах пуйвинской свиты можно отнести к «уральскому» типу [6].

Спектр распределения микроэлементов во вмещающих породах схож с таковыми в углеродсодержащих сланцах пуйвинской свиты, но характеризуется меньшими содержаниями.

С целью установления геохимической специализации пуйвинских сланцев и выявления структуры связей петрогенных и редких элементов проведены корреляционный и факторный анализ. Анализируя полученные данные следует отметить весьма сильную корреляционную связь золота с Sc, Ti, V, Cr, Cd, Hf, Zr, Ir Fe и Ni; серебра с Hf, Zr Mg и Ca; никеля с Ta; бора с Si; вольфрама с Ba и Al; REE с P, Y и Cs; отсутствие положительных связей REE с карбонатной составляющей; наличие сильной отрицательной связи золота с Zn, Cu и Sr. Анализ диаграммы факторных нагрузок редких элементов в координатах двух наиболее весомых факторов отчасти отражает выделения элементов в самостоятельные фазы и их концентрирование в определенных ассоциациях. Сопоставление значений факторов позволяет интерпретировать первый фактор (вес около 48 %) как фиксирующий дифференциацию элементов в самостоятельные фазы. Второй фактор (вес около 20 %) фиксирует дифференциацию химических элементов в процессе рудоконцентрирования.

Из полученных данных следует, что для большинства редких элементов с малыми содержаниями характерно вхождение в глинистое вещество сланцев пуйвинской свиты. С фосфатной составляющей преимущественно связаны REE, а также Cs, Tl, Rb, Th, U, Ba. В состав акцессорных минералов входят REE, Y, Zr, Hf, Nb и другие. Выявленные аномалии по Rb, Li, Ge и брому, свидетельствуют о их накоплении в сланцах, где бром, скорее всего, концентрируется в глинистых минералах и карбонатах, a Rb, Li и Ge в слюдах. Следует отметить высокое содержание титана, вызванное широким развитием в породах ильменита и рутила.

В результате исследований выявлена закономерность распределения редких и редкоземельных элементов в углеродсодержащих сланцах пуйвинской свиты, на основе корреляционного и факторного анализов предложены их наиболее вероятные формы нахождения в сланцах.

Вмещающие породы характеризуются схожим характером распределения микроэлементов, что и в углеродсодержащих сланцах пуйвинской свиты, но существенно меньшими их содержаниями.

Учитывая малую выборку образцов, полученные результаты следует считать предварительными, тем не менее, они указывают на порядок содержаний компонентов и характер их распределения в углеродсодержащих сланцах пуйвинской свиты, что указывает на перспективность их дальнейшего изучения на благородно-редкометальную рудоносность.

Автор выражает благодарность Т. Г. Шумиловой и А. М. Пыстину за научные консультации.

Литература

1. Ковальчук Н. С., Исаенко С. И. Углеродное вещество в метаморфических сланцах пуйвинской свиты (Приполярный Урал) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 24-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2015. С. 93—95. 2. Ковальчук Н. С. Редкоземельная минерализация в метаморфических сланцах пуйвинской свиты (RF₂), Приполярный Урал // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2015. № 10. С. 36—42.

3. Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the Oceanic Basins. Geol. Soc. Spec. Publ., 1989. V. 42. P. 313–345.

4. Сазонов В. Н., Коротеев В. А., Огородников В. Н. и др. Золото в «черных сланцах» Урала // Литосфера, 2011. № 4. С. 70—92.

5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.

6. Козырева И. В. Геохимия редких и редкоземельных элементов в черносланцевых формациях Севера Урала и Пай-Хоя: Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 1996. 22 с.

Состояние и перспективы рудно-минералогических исследований в Тимано-Североуральском регионе

С. К. Кузнецов

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

Минералогические исследования, касающиеся прогнозирования, поисков и разведки месторождений различных полезных ископаемых, выявления закономерностей их размещения и условий формирования, ведутся с самого начала геологического изучения Тимано-Североуральского региона многими производственными и научноисследовательскими организациями (ИГ Коми НЦ УрО РАН, ПГО Полярноуралгеология, Ухтинская ГРЭ, ЗАО Миреко, ЦНИГРИ, ВСЕГЕИ, ВИМС и др.). К настоящему времени выполнен большой объем рудно-минералогических исследований на севере Урала, Тимане, Пай-Хое, о. Вайгач, Новой Земле, и в других районах. Внесен важный вклад в открытие и изучение месторождений и проявлений титановых, марганцевых, хромовых руд, бокситов, полиметаллов, флюорита, пьезооптического и особо чистого кварца, баритов, алмазов и других полезных ископаемых. Результаты академических исследований изложены в работах А. А. Чернова, М. В. Фишмана, М. Г. Трущелева, Б. А. Гол-В. В. Буканова, В. Н. Охотникова, дина, Н. П. Юшкина, О. С. Кочеткова, Б. А. Малькова, В. В. Беляева, В. В. Хлыбова, Е. П. Калинина, И. В. Швецовой, Б. А. Остащенко, В. И. Силаева, А. Ф. Кунца, В. В. Лихачева, А. Б. Макеева, П. П. Юхтанова, Т. П. Майоровой, С. К. Кузнецова, М. Б. Тарбаева, Т. И. Тараниной, Д. Н. Литошко, И. Н. Бурцева и многих других сотрудников. Дана детальная характеристика вещественного состава руд, рассмотрены закономерности размещения и условия формирования различных месторождений, выделены основные эпохи, этапы и стадии рудообразования.

В настоящее время рудно-минералогические исследования проводятся в ряде районов севера Урала и Тимана, Пай-Хоя. Получены новые данные о хромовых рудах Войкаросыньинского ультрабазитового массива Полярного Урала, медно-никелевых рудах Пай-Хоя, россыпной и коренной золотоносности Кожимского, Енганепэ-Манитанырдского районов Приполярного и Полярного Урала, Кыввожского района Среднего Тимана, алмазоносности Среднего Тиманf и гряды Чернышева на Полярном Урале, редкометально-редкоземельной минерализации западного склона севера Урала и Тимана, медной минерализации Среднего Тимана [1—4].

В частности, в составе хромовых руд Войкаросыньинского массива наряду с платиноидами осмий-иридиевого состава установлены золото, серебро, минералы палладия. В северной части массива обнаружено медно-золото-платиноидное проявление вне связи с хромовыми рудами. На Пай-Хое в медно-никелевых проявлениях, локализованных в базитах, также установлены минералы платиновых металлов и золото. Ранее в Кожимском районе Приполярного Урала в риолитах открыто золото-палладиевое проявление Чудное. Результаты исследований свидетельствуют о достаточно широком развитии золото-платиноидной минерализации и, возможно, ее самостоятельном значении.

Север Урала и Тиман представляют большой интерес и заслуживают дальнейшего изучения. В число важнейших задач входит рудно-минералогическое изучение Среднего Тимана, решение проблем, касающихся коренных источников алмазов и золота. Большого внимания заслуживают арктические районы Тимано-Североуральского региона, остающиеся относительно слабо изученными. На Северном Тимане, Полярном Урале, Пай-Хое, о. Вайгач известны проявления марганцевых, медно-никелевых, молибденовых, свинцово-цинковых руд, проявления золота, фосфоритов, баритов, импактных алмазов, флюорита. Чрезвычайно актуальным является получение изотопно-геохронологических дат и уточнение эволюционных закономерностей рудообразования в связи с современными представлениями об истории геологического развития региона.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-18-5-46, № 15-15-5-73, «Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект № 45.

Литература

1. Кузнецов С. К., Майорова Т. П., Шайбеков Р. И., Сокерина Н. В., Филиппов В. Н. Минеральный состав и условия формирования золото-платино-палладиевых проявлений севера Урала и Пай-Хоя // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014. № 3. Ч. 1. С. 81—85.

2. Пыстин А. М., Потапов И. Л, Пыстина Ю. И., Генералов В. И., Онищенко С. А., Филиппов В. Н., Шлома А. А., Терешко В. В. Малосульфидное платинометальное оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 152 с.

3. Удоратина О. В., Андреичев В. Л., Капитанова В. А., Ларионов А. Н. Редкометалльные гранитоиды (месторождение Неудачное, Полярный Урал) // Отечественная геология, 2015, № 4. С. 9—16.

4. Шайбеков Р. И. Платиносульфидная минерализация в габбро-долеритах Пай-Хоя // Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. 108 с.

Попигайская депрессия как эндогенно-взрывная структура

И. А. Кузьмин¹, В. А. Петровский² ¹ГПКК «КНИИГиМС», Красноярск; kyigan@yandex.ru ²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; petrovsky@geo.komisc.ru

Большие скопления газово-жидких флюидов в полостях вблизи земной поверхности при горизонтальном сжатии нередко приводят к фреатическим выбросам — взрывам и образованию многокольцевых отрицательных структур, схожих по морфологии и петрографическому составу с метеоритными кратерами. Конвергентность признаков эндогенных структур вулканического или флюидизатного происхождения, с одной стороны, и кратеров, образованных падением метеоритов, с другой стороны, часто приводит к неверной трактовке их генезиса. Наиболее известным примером конвергентности такого рода может служить Попигайская депрессионная структура, расположенная на границе Красноярского края и Якутии. Структура, выделенная в начале 1950-х годов, изначально трактовалась как сложный вулкано-тектонический грабен на своде кайнозойского поднятия. В начале 1970-х годов группой геологов ВСЕ-ГЕИ под руководством В. Л. Масайтиса была выдвинута гипотеза о метеоритно-взрывном образовании котловины. Безусловно, часть свойств Попигайской структуры могут трактоваться с позиций обоих гипотез — эндогенно-взрывной и импактной, однако другие важные особенности лучше объясняются как результат серии камуфлетных взрывов, обусловленных избыточным локальным накоплением под литопокрышкой газово-жидких флюидов. Ниже в тезисной форме приведены доводы в пользу гипотезы эндогенно-взрывного образования подобных структур.

В тектоническом плане Попигайская структура четко локализована в области древнего поднятия, расположенного на границе двух надпорядковых отрицательных структур Сибирской платформы — Анабарской антеклизы и Лено-Анабарского прогиба, будучи приуроченной к участку повышенной проницаемости земной коры. Такая локализация не может считаться случайной, а скорее соответствует геологическим признакам эруптивно-флюидизатных объектов.

Большинством сторонников импактного образования Попигайской структуры возраст «кальдеры» признается палеогеновым, хотя по геологическим данным процесс формирования структуры был, скорее всего, гораздо более длительным, начавшись вероятно в конце юрского периода. Этот вывод подтверждается присутствием горизонтов вулканогенно-осадочных пород в юрско-меловых отложениях, которые встречаются в виде глыб в мегабрекчии размером от 10 до 100 м. Зарождение структуры совпадает с началом процесса коллизионного сжатия, результатом которого стали эшелонированное надвигание на восточную окраину Сибирской платформы Верхоянского терригенного комплекса, образование складчатого сооружения и Предверхоянского и Лено-Анабарского прогибов. Можно предположить, что такая коллизия сопровождалась погружением слэба в астеносферную привела к взрывообразному выбросу в надсубдукционную зону эндогенного флюида по листрическому нарушению или по контакту складчатого фундамента и пород чехла платформы на поверхность. Выдвинутое предположение косвенно подтверждается образованием юго-восточнее Попигайской котловины в период от юры до палеогена включительно множества трубчатых тел экслозивных брекчий кимберлитового, щелочноультраосновного, щелочно-базальтоидного и карбонатитового состава.

На расстоянии около 40 км от Попигайской структуры выявлено несколько трубок и даек, выполненных породами схожими с тагамитами (андезито-дациты по определению Л. И. Шахотько). На расстоянии до 100 км от центра кратера, большей частью восточнее котловины установлены «останцы аллогенной брекчии» размером от первых сотен метров до 10 км², которые по мнению В. Л. Масайтиса образовались после импактного взрыва в результате разноса материала воздушными потоками («зона дальних выбросов»). Но такие «останцы» можно трактовать и как результат выбросов газово-жидких флюидов с ксеногенным обломочным материалом аналогично ситуации в Патомском «кратере». Приведенные доводы позволяют трактовать «зону дальних выбросов» как область понижения проницаемости с постепенно затухающей интенсивностью флюидизатных возгонов в направлении от центра области максимальной проницаемости (узел пересечения глубинных разломов).

Образование аллотигенных крупно-глыбовых (0.5—10 м) и мегабрекчий в пределах кратера можно объяснить обрушением свода купольного поднятия при выходе на поверхность газово-жидких продуктов (особенно мономиктовых). Цементом аллогенных брекчий чаще служит песчано-глинистый материал с примесью мелких (5-10 см) обломков. Это — коптокластиты по В. Л. Масайтису, которые нередко образуют покровы на поверхности и линзы в зювитах. По внешнему облику и составу глинистых минералов (карбонат, хлорит, слюды, каолинит, минералы группы монтмориллонита, цеолиты) данные породы идентичны образованиям грязевых вулканоидов Таманского полуострова. Наиболее развитые в котловине зювиты (витрокластические, литовитрокластические и грановитрокластические), сплошным чехлом заполняющие котловину, больше соответствуют понятиям «туф» и «туффизит», так как их нередко можно наблюдать в виде конусовидных построек, рассеченных маломощными дайково-жильными телами зювитов с брекчиевой структурой (туффизитов).

Вещественный состав зювитов и тагамитов Попигайской структуры в целом близок к среднему составу пород цоколя, но при этом отличаются (особенно тагамиты) повышенными содержаниями MgO (до 3.83 %) и K₂O (до 3 %) и, напротив, пониженными содержаниями Al₂O₃, Na₂O Fe₂O₃. Это говорит о не вполне изохимическом характере преобразований исходных пород. Участие в образовании попигайских криптовулканитов газовых флюидов подтверждается рядом характерных признаков — 1) округлой формой значительной части обломков, приобретенной в результате обработки их газово-твердой взвесью; 2) широким распространением газовых включений в стеклах криптовулканитов; 3) составом включений — H₂O, N₂, H₂, CO₂, CO, C_nH_m при полном отсутствии свободного кислорода). Все эти признаки сближают рассматриваемые породы флюидизатными производными — туффизиты, кимберлиты и др. Для попигайских пород характерно также широкое развитие глинистых минералов (монтмориллонита, хлорита, каолинита, гидрослюды), пирита, цеолитов и карбоната, являющихся специфической особенностью флюидолитов. Флюидно-эксплозивная природа Попигайской структуры подтверждается также наличием на глубинах от 7 до 23 км горизонта низкого электрического сопротивления, который трактуется как остаточный коллектор жидких флюидов. Кроме того, присутствие обломков стекла в тагамитах и зювитах позволяет говорить о многоактном характере выбросов (взрывов).

Сложное строение дна кальдерообразного прогиба — наличие кольцевого вала и центрального поднятия, сложенных цокольными породами не характерно для ударных кратеров. Как известно, в настоящее время отсутствуют расчетные подтверждения возможности образования метеоритных кратеров с центральными горками. В реальности в метеоритных кратерах на месте центральных горок располагаются лишь локальные скопления дезинтегрированного материала выбросов (следствие упругой отдачи). В то же время кратеры с кольцевыми валами можно наблюдать в современных грязевых вулканах (например, в Исландии) или в современных вулкано-тектонических депрессиях, названных возрожденными кальдерами (resurgent calderas) типа Валлис. В этом случае образование таких кратеров легко объясняются. Сначала вследствие давления газово-жидких возгонов возникает купол. Затем после выброса газов в эпицентре формируется кальдерообразное понижение (первичный кратер), в пределах которого при новой активизации образуется новый купол меньшего диаметра. Очередное падение давления приводит к преобразованию центрального купола в кольцевой вал. Неоднократное повторение процесса приводит к образованию кратеров с многокольцевой морфологией дна. Из сказанного следует, что взрывная деятельность в пределах Попигайской котловины могла проявляться неоднократно, а наполненность кальдеры эксплозивным материалом говорит о камуфлетном (на разрыхление) характере взрывов, в то время как при падении метеоритов происходит взрыв на выброс.

Признаки ударного метаморфизма так же не могут быть доказательством именно падения метеорита, так как нередко такими признаками характеризуются и эндогенные образования, обусловленные взрывными фреатическими выбросами. Например, алмазоносные флюидно-эксплозивные образования Пермского Приуралья содержат кварц (главная ксеногенная составляющая) с деформационными планарными элементами и веерной трещиноватостью. В этих же породах установлены сферулы самородных металлов и сульфидов, а так же высокобарический коэсит — указания на эксплозивность.

Большинством исследователей принято считать надежным отличительным признаком импактного алмаза отсутствие примеси азота в структурах кристаллов. Последними исследованиями получены данные, свидетельствующие «о присутствии атомов азота в структурных позициях импактного алмаза Попигайской структуры». Нельзя напомнить, что безазотные и малоазотные алмазы встречаются и в кимберлитовых трубках взрыва.

Существует также ряд дополнительных признаков, не согласующихся с метеоритной гипотезой образования Попигайской структуры. К числу таких признаков относятся унаследованность внутрикратерных нарушений, продолжающихся за пределы кратера (отмечено и В. Л. Масайтисом); широкое развитие «постмагматичесой» гидротермальной минерализации — жилки сульфидов и карбонатов, жеоды кварца и цеолитов, выделения слюды по трещинам и в конкрециях халцедона и опала; находки в «импактных» образованиях кристаллов немартенситных алмазов октаэдрического габитуса, с одной стороны, и мартенситных лонсдейлитсодержащих алмазов (якутитов); проявление пузыристых (пемзовидных) «импактитов», насыщенных газовыми включениями; отсутствие обломков метеорита, как в котловине, так и за ее пределами.

Данные космических исследований позволяют ют утверждать, что Попигайская кольцевая структура в регионе не является единичной, она входит в семейство не выходящих на поверхность эндогенных кольцевых структур, окружающих Анабарскую антеклизу.

Не подходит Попигайская структура и под определение вулкано-тектонической депрессии, так как в ее пределах отсутствуют эффузивные породы. Туфообразные зювиты и инъективные тагамиты (интрузивный характер залегания тел), хоть и содержат в цементе стекло (иногда до 90 %), к магматическим породам отнесены быть не могут, поскольку в них отсутствуют признаки термального воздействия на обломки горных пород, углей, но, напротив, наблюдаются признаки милонитизации. Приведенные данные позволяют исключить Попигайскую структуру из числа «астроблем».

Таким образом, многие геологические, петрологические и минералогические свойства Попигайской структуры противоречат ее трактованию как импактной. Не исключено, что более правдоподобным является толкование этой структуры как эндогенно-взрывной, сформировавшейся на протяжении от мела до неогена включительно вследствие периодически возобновляющихся камуфлетных взрывов и фреатических выбросов флюидизатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований РАН №15-15-5-51 и гранта Президента РФ (НШ-4795.2014.5).

Изучение горючих сланцев Чим-Лоптюгского месторождения (Республика Коми) методами ЭПР и ИК-спектроскопии

В. П. Лютоев, Г. В. Игнатьев, И. Н. Бурцев ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *vlutoev@geo.komisc.ru*

Наряду углеводородной составляющей горючие сланцы представляют интерес также как коллектора некоторых редких металлов. Весьма значительными ресурсами горючих сланцев располагает Республика Коми. Чим-Лоптюгском месторождение с запасами около 900 млн т расположено в горно-геологических условиях, позволяет отрабатывать его открытым способом и, по заключению специалистов, сырье пригодно практически для всех современных областей их применения (рис. 1). Промышленная сланценосность связана с отложениями средневолжского яруса верхней юры с мощностью пластов 0.4—3.2 м. Сланценосные участки характеризуются повышенным содержанием ванадия и молибдена. Целью данной работы было установление форм нахождения переходных металлов в веществе горючих сланцев Чим-Лоптюгского месторождения. Основными методами исследований были электронный парамагнитный резонанс и инфракрасная спектроскопия. В исследованиях использована приборная база ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН: радиоспектрометр SE/X-2547 (RadioPAN) и ИК Фурье-спектрометр ФТ-02 (Люмекс).

В качестве объектов исследований использованы пробы горючих сланцев Чим-Лоптюгской площади, поднятых с глубин 36—56 м при проходке скважин 541 и 355. Были изучены исходные пробы и их нерастворимые в соляной кислоте остатки (НОП). Также проанализированы продукты полукоксования проб из скв. 541 и пробы из разреза скв. 355, обработанные в плавиковой кислоте. Содержание органического компонента ($C_{opr} = 0.5-40$ %) в сланцах положительно связано с элементами V (150–1000 ppm) и Mo (4– 200 ppm) и отрицательно с элементами Ti (1000– 4000 ppm), Mn (500–1000 ppm), Cr (30–60 ppm). Исходя из этого, можно полагать, что элементы V и Mo связаны с органическим компонентом в пробах, а элементы Ti, Mn и Cr — с их минеральной составляющей.

В веществе горючих сланцев методом ИКспектроскопии идентифицированы минеральные фазы кальцита, арагонита, кварца, каолинита и смектита, некоторые органические фрагменты. Гуминовые молекулы органического вещества содержат парамагнитные углеродные радикалы С* семихинонового типа ...>С-О• (g = 2.0038–2.0039, $\Delta B_{pp} = 0.61-0.69 \text{ MT}$) (рис. 2, 3). Их концентрация (0.6–2.3·10¹⁸ спин/г) в породе положительно коррелируется с С_{орг}. После удаления из сланцев карбонатной и силикатной составляющей она нерастворенном гуминовом веществе достигает о(2.5– 3.8)·10¹⁸ спин/г.



Рис. 1. Расположение Чим-Лоптюгского месторождения



Рис. 2. Изменение спектров ЭПР в результате обработки проб сланца. ПК — полукокс



Рис. 3. Линии органических радикалов и электроннодырочных центров в спектрах ЭПР пробы 541-38 на разных стадиях ее обработки

В решетке кальцита методом ЭПР идентифицированы примесные и собственные электроннодырочные центры, образованные под действием природной радиации (рис. 3). Примесные центры связанны с замещением карбонатных группировок в решетке кальцита вещества горючих сланцев сульфатными и, возможно, фосфатными группировками (SO₂⁻⁻, SO₃⁻⁻, PO₂⁰-центры). Собственные электронно-дырочные центры формируются при радиационном повреждении карбонатных групп (СО₂⁻⁻-центры).

Идентифицированы сигналы ЭПР от парамагнитных ионов переходных металлов (рис. 2). Ионы Fe³⁺ локализованы в гидроксиде железа, в решетке слоистых силикатов и, возможно, в органических молекулах. Ионы Mn²⁺ относятся к решетке карбонатов в позициях замещения кальция. Ионы ванадила VO²⁺ (g_{||} = 1.939, g₁ = 1.965, A_{||} = 18.05 мT, A₁ = 5.9 мT) локализованы в органических частично окисленных порфириновых молекулах, предположительно экранированных матрицей глинистых минералов.

На долю ванадильной формы элемента приходится не более 6 % от общей концентрации ванадия в сланцах с высоким содержанием органического вещества и достигает 30 % в породах с низким содержанием органики. Основная часть ванадия в горючих сланцах, видимо, присутствует в окисленной форме V^{5+} . Вынос VO^{2+} -комплексов из горючих сланцах при воздействии кислотами качественно соответствует поведению непарамагнитных форм этого иона, представляющих основное количество элемента в породах. Учитывая корреляционную связь между элементами V и Mo, аналогичную картина поведения можно ожидать и для Mo.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектом УрО РАН № 15-18-5-46 «Минерагения севера Урала и Тимана в связи с закономерностями их геологического развития, основные эпохи рудообразования».

Оценка региональных перспектив коренной алмазоносности разнотипных геоблоков древних платформ

Б. А. Мальков¹, А. В. Фельде²

¹СГУ им. Сорокина, Сыктывкар; ²ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kimberlit2016@mail.ru*

Фундаментальному правилу Клиффорда о приуроченности коренных месторождений алмазов к древним кратонам более полувека. Для уверенного прогноза продуктивных алмазоносных кимберлитов необходимо еще знать их геологический возраст по отношению к процессам тектономагматической активизации, затронувшим каждый конкретный кратон. Об этих фундаментальных геодинамических принципах ещё 20 лет назад писал академик Е. Е. Милановский [1]. Все процессы тектоно-магматической активизации (рассеянный спрединг, трапповый магматизм, рифтогенез, складчатость) стерилизуют древнюю алмазоносную литосферу кратонов. Поэтому постактивизационные проявления кимберлитов алмазов уже не содержат. Именно к таковым относятся мезозойские кимберлиты Сибирской платфомы, содержащие ксенолиты триасовых траппов, или юрскую фауну и флору. Такие кимберлитовые поля известны на севере и востоке Сибирской платформы [2—6]. Мезозойские кимберлиты Приленского района сформировались в киммерийскую эпоху образования Верхоянской эпикратонной складчатой области. Их позднеюрский возраст был определён изотопным методом по циркону [4]. Кимберлиты оказались, как и следовало ожидать, абсолютно «пустыми». Кимберлиты соседнего Нижнеоленёкского района, содержавшие ксенолиты триасовых траппов или ростры юрских белемнитов, тоже были «пустыми» [5, 6].

Поэтому сегодня главный резерв ещё не открытых коренных месторождений алмазов на Сибирской платформе составляют девонские дотрапповые кимберлиты, большая часть которых залегает на значительной глубине и перекрыта базальтовыми трапповыми покровами. Изредка девонские кимберлитовые трубки «выглядывают» из-под трапповых покровов, но всегда бывают где-то прорваны долеритовыми дайками и силлами. Но никогда сами девонские кимберлиты Сибирской платформы не содержат ксенолитов триасовых траппов, что является важным хронометром палеозойского или мезозойского возраста кимберлитовых трубок и одновременно косвенным индикатором их алмазоносности или полной стерильности [2, 3].

Как видим, Сибирская платформа — это уникальный мировой геологический эталон кратона, позволивший геологам понять, как глобальная геодинамика влияет на алмазоносность кимберлитов, принадлежащих к разновозрастным, но тоже глобальным, эпохам кимберлитового вулканизма [1, 2]. Стало возможным предвидеть теоретически наиболее продуктивные геоблоки кратонов, где вероятна высокая алмазоносность кимберлитов, и такие, в которых кимберлиты алмазов не содержат или убого алмазоносны.

Грандиозный раннетриасовый трапповый магматизм на Сибирской платформе был главной причиной стерилизации алмазоносных пород литосферной мантии. Поэтому в Якутской алмазоносной провинции существенно алмазоносны только «дотрапповые» кимберлиты: из них 15 трубок промышленно алмазоносны, а менее 50 трубок обладают низкой алмазоносностью [1, 2]. Вторым отрицательным фактором, снижающим реальные перспективы коренной алмазоносности, была тектоно-термальная активизация Приленского края Сибирской платформы, вызванная Верхоянской киммерийской эпикратонной складчатостью [3].

Нам не следует забывать поучительные уроки прошлого о долгих и безуспешных поисках коренных месторождений алмазов на Русской платформе, где небольшие россыпные месторождения ювелирных алмазов известны уже более сотни лет. До сих пор не найдены алмазоносные кимберлиты Русской платформы, питавшие древние россыпи Вишерского Урала и Тимана. Только на Среднем Тимане вблизи небольшой девонской (эйфельской) литоральной палеороссыпи Ичеть-Ю аэрогеофизической съёмкой были в 1977 году выявлены, а потом разведаны и опробованы три небольшие и абсолютно стерильные («пустые») кимберлитовые трубки постэйфельского, т. е. послероссыпного возраста [7]. К сожалению, отобранные из этих трубок кимберлитовые цирконы, так и не были изотопно датированы. А вот «кимберлитовые» цирконы из Вишерских россыпей указывают на докембрийский (V₂) возраст их кимберлитовых источников, о которых, к сожалению, ничего не известно кроме факта их очень далёкого расположения в Волго-Уральском архейском геоблоке к западу от Урала и Тимана. Об этом говорит необычайно сильная аллювиальная изношенность россыпных алмазов Урала и Тимана [7]. Но, фактам вопреки, неуёмное желание уральских геологов найти коренные алмазоносные породы вблизи известных небольших россыпей ювелирных алмазов всегда преобладало. И приобрело характер неизлечимой алмазной лихорадки [7, 8]. В течении всего прошлого века многократно менялись предпочтения и петрографические названия предполагаемых уральских алмазоносных магматических пород. Сначала это были перидотиты, потом пикриты, туффизиты, лампроиты, кимберлиты и, наконец, флюидизатно-эксплозивные брекчии явно осадочных пород. И всё, как потом оказалось, было пустой болтовнёй или грубейшей ошибкой [7, 8]. Самые последние из них были придуманы уральскими параалмазниками в 2004 году для Горнозаводского и Красновишерского районов Среднего Урала, по случаю 175-летия первой находки алмазов в России [8, 9]. Но излишняя самоуверенность авторов этой «юбилейной» работы здорово их подвела. Так как им было неизвестно ни правило Клиффорда, ни принципы Милановского, ни палеогеография региона в палеоцене, когда алмазы, переотложенные из силурийских и девонских литоральных россыпей, уже вторично «купались» в Уральском палеоценовом море [9].

Алмазоносные девонские кимберлиты Архангельской алмазоносной провинции (ААП) приурочены к Беломорскому архейскому геоблоку Русской платформы. Они были обнаружены при заверке геофизических аномалий в начале 80-х годов прошлого века и сегодня являются объектом успешной алмазодобычи [3, 7].

На Среднем Тимане кимберлитовые трубки были открыты в 1977 году, то есть немного раньше, чем кимберлиты ААП, но уже в 1979 году была установлена при опробовании их полная стерильность. Это объяснялось их локализацией в пределах Кольско-Мезенского геоблока со специфичной авлако-геосинклинальной геодинамикой. Такая байкальская (тиманская) геодинамика привела к полной стерилизации литосферной мантии в пределах всего Кольско-Мезенского геоблока, включая Кольский п-ов, Тиман, фундамент Тимано-Печорской синеклизы и западную эпитиманскую часть Уральского (эпикратонного) мобильного пояса к северу от алмазоносных россыпей Красновишерского района Пермской области [7].

Как видим, главным «подозреваемым» архейским потенциально алмазоносным геоблокомпервоисточником силурийских и девонских алмазоносных палеороссыпей Среднего Урала и Тимана остаётся Волго-Уральский геоблок. Для Среднего и Северного Тимана возможным поставщиком алмазов мог быть также Беломорский архейский геоблок. Но изотопных потдверждений этому всё ещё нет из-за полного прекращения на Тимане алмазопоисковых работ.

Литература

1. Милановский Е. Е., Мальков Б. А. Глобальные эпохи кимберлитового вулканизма и положение кимберлитов в структуре материков // Алмазоносность европейского севера России. Сыктывкар, 1993. С. 6—24.

2. Мальков Б. А. Геология и петрология кимберлитов. СПб: Наука, 1997. 282 с. Мальков Б. А. Ксенолиты и ксенокристы в кимберлитах России. Сыктывкар: Коми пединститут, 2009. 96 с.

4. Дэвис Г. Л., Соболев Н. В., Харькив А. Д. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные U-Pb методом по цирконам // ДАН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 175—179.

5. Мальков Б. А., Густомесов В. А. Находка юрского белемнита в кимберлитовой трубке «Обнажённая» на Оленёкском поднятии (Сев. Якутия) // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 11. С. 137—140.

6. Мальков Б. А., Густомесов В. А. Юрская фауна в кимберлитах Оленёкского поднятия и возраст кимберлитового вулканизма на северо-востоке Сибирской платформы // ДАН СССР. 1976. Т. 229. № 2. С. 435—438.

7. Проблемы алмазоносности юга Коми АССР. Серия препринтов: «Научные рекомендации — народному хозяйству». Коми НЦ УрО АН СССР, 1988. 40 с.

8. Алмазы из флюидизатно-эксплозивных брекчий на Среднем Урале / Авторы: В. И. Силаев, И. И. Чайковский и др. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 116 с.

9. Мальков Б. А. О чём говорят нанофоссилии морских кокколитофорид из поверхностных плёнок на уральских алмазах // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2004. № 12. С. 8—10.

10. Милановский Е. Е., Мальков Б. А. Архейская алмазоносная мантия в модели расширяющейся Земли // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 2. С. 430—434.

Импактный метаморфизм гранитов массива Кулэмшор: Приполярный Урал

Б. А. Мальков¹, С. С. Шевчук², Е. П. Калинин³, И. В. Швецова⁴

¹СГУ, Сыктывкар;

^{2,3,4}ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; ssshevchuk@geo.komisc.ru

В западной части Приполярного Урала в южномокончании Торговско-Кефталыкского гранитного массива находится участок Кулэмшор, сложенный катаклазированными гранитами, которые обогащены редкоземельными и радиоактивными элементами. Они содержат микрооскольчатый циркон, названный условно его первооткрывателем Е. П. Калининым в 1967 г. циртолитом, чтобы подчеркнуть его метамиктность (рис. 1) [1]. Теперь же мы полагаем, что этот «циртолит» в действительности представляет аморфизованный при астероидном импакте акцессорный циркон, в котором проявились структурные признаки трёх прогрессивных и регрессивных стадий ударного метаморфизма от 10 до 53-60 ГПа, включая его аморфизацию и ретроградную грануляцию. В цирконе в начальные стадии шокового метаморфизма появились планарные элементы, свидетельствующие о его мартенситной трансформации в рейдит — высокобарный и наиболее плотный структурный политип циркона (ZrSiO₄) с кристаллической структурой шеелита [2—5]. При РТ-параметрах высшей стадии ударного метаморфизма произошла аморфизация рейдита и, вероятно, его полный распад на ZrO₂ и SiO₂. При быстром ретроградном спаде ударных РТ-параметров возникла наногранулярная «попкорновая» текстура ZrSiO₄ с реликтовыми точечными доменами (включениями) в нём ZrO₂, неустановленной нами его полиморфной модификации (рис. 2).

Как видим, в Кулэмшорских метагранитах наблюдается явное совмещение высокобарных (импактных) и низкобарных (постимпактных) минеральных парагенезисов. Импактные процессы, как известно, активизируют деятельность различных флюидов и гидротерм, способствуя мобилизации многих рассеянных элементов и последующей их концентрации в постимпактных проницаемых зонах. Это подтверждают единичные определения абсолютного возраста постимпактных гид-



Рис. 1. Микрооскольчатый циркон в гранитах Кулэмшора. Вид под микроскопом, в проходящем свете при увеличении ×90. Поперечник зерна 0.6 мм



Рис. 2. BSE изображение шокированного циркона с реликтовыми нановключениями «бадделеита», которые указаны стрелками

ротермальных цирконов, равного 250 млн лет [1]. Возраст же зональных реликтовых нешокированных цирконов в тех же метагранитах составляет 540 \pm 8 и 514.0 \pm 4.6 млн лет, соответственно в ядрах и во внешних зонах кристаллов [1]. Поэтому время гранитогенеза и рудогенеза геологи понимают и трактуют по разному. Возраст шокированных цирконов с наногранулярной текстурой пока установить не удаётся из-за методических трудностей. Но, скорее всего, он окажется раннекембрийским и близким 519—520 млн лет, который мы ранее уже предполагали, как наиболее вероятное время астероидного импакта, сформировавшего Кожимскую астроблему [6]. Это подтверждается несогласным налеганием на её эродированный цоколь алькесвожской толщи предположительно позднекембрийско-раннеордовикского возраста. Метаграниты Кулэмшора аналогичным образом прорывают зеленосланцевые метаморфиты саблегорской свиты венда и перекрываются отложениями тельпосской (O₁tl) свиты, которые в изобилии содержат продукты разрушения Кулэмшорских гранитоидов [1]. Кулэмшорский участок шокированных гранитов находится всего в 60 километрах юго-западнее центра Кожимской астроблемы, являясь вероятно её периферийной частью, или же является эродированным цоколем небольшого самостоятельного Кулэмшорского импактного кратера.

Где находился импактный кратер и был ли он единственным, судить пока трудно, поскольку весь коптогенный комплекс и верхняя подкратерная часть его цоколя полностью эродированы на значительную глубину. Единственным небольшим уцелевшим от эрозии фрагментом явно шокированных («катаклазированных») пород цоколя астроблемы являются докембрийские граниты участка Кулэмшор, где нами под электронным микроскопом наблюдались шокированные цирконы и бадделеит — свидетели былого присутствия акцессорного рейдита, испытавшего полную аморфизацию и последующий ретроградный распад с выделением точечных (наноразмерных) доменов бадделеита. Эта первая и пока единственная находка такого рода на Урале вселяет надежду на определение природы и других кольцевых Уральских морфоструктур.

Литература

1. Удоратина О. В., Калинин Е. П., Андреичев В. Л. и др. Гранитоиды Торговско-Кефталыкского массива (Приполярный Урал): Изотопно-геохимические данные // Известия Коми НЦ УрО РАН. Вып. 3(19). Сыктывкар, 2014. С.93—104.

2. Cavosie A. I., Erickson T. M., Timms N. E. Nanoscale records of ancient shock deformation: Reidite $(ZrSi0_4)$ in sandstone at the Ordovician Rock Elm impact crater // Geology, April 2015; v. 43; no. 4; p. 315–318.

3. Glass B. P., Liu Shaobin, Leavens P. B. Reidite: an impact-produced high-pressure polymorph of zircon found in marine sediments // Amer. Mineralogist, Vol. 87, p. 562—565, 2002.

4. Reddy S. M., Jonson T. E., Fisher S., Rickard W. D. A., Taylor R. I. M. Precambrian reidite discovered in shoked zircon from Stac Fada impactite, Scotland // Geology, October 2015, v. 43; no. 10, p. 899–902.

5. Wittman A., Kenkmann T., Schmitt R. T., St • ffler D. Shock-metamorphosed zircons in terrestrial impact craters // Meteoritics and Planetary Science 41, No 3, p. 433–454 (2006).

6. Мальков Б. А. Гранитоиды в структуре Кожимской криптоастроблемы на Приполярном Урале // Геология европейского севера России. Сб. 2. Сыктывкар, 1998. С. 21—33.

Редкоземельная и редкометалльная минерализация руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край)

О. В. Мартиросян, Н. А. Сычева

ФГБУ «ВИМС», Москва; olgakovaleva1977@mail.ru

Чуктуконское месторождение расположено в центральной части Чадобецкого поднятия, в ядре чуктуконской брахиантиклинали, сложенной породами верхнего протерозоя и рыхлыми образованиями мел-палеоген-неогенового и четвертичного возрастов, прорванными ультраосновными щелочными породами и карбонатитами Чадобецкого комплекса [1, 2]. Месторождение рассматривают в качестве источника редкоземельной и редкометалльной минерализации. Несмотря на имеющиеся публикации [1—4], посвященные изучению вещественного состава руд Чуктуконского месторождения, редкоземельная и редкометалльная минерализация изучена недостаточно полно.

Руды Чуктуконского месторождения отличаются полиминеральным составом, высокой дисперсностью минеральных составляющих и их взаимными срастаниями. Руды представлены слабо уплотненным, рыхлым, а также плотным каменистым материалом, в состав которого входят частицы размерами от первых микрометров до нескольких десятков микрометров. По некоторым данным [4] размеры таких частиц могут составлять даже от 5 до 15 нм. Природная крупность основной части руды (24—56 %) менее 0.044 мм.

Главными породообразующими минералами являются оксиды и гидроксиды железа и марганца. По минеральному составу руды относятся к гётитовому типу, представлены охристыми разновидностями. Оксиды и гидроксиды марганца встречаются как в тесном контакте с гётитом, так и в виде отдельных фаз, представлены преимущественно псиломеланом и голландитом [1—3]. *Редкоземельные минералы* представлены монацитом, минералами группы крандаллита, ксенотимом, церианитом. *Редкометальная* (ниобиевая) *минерализация* в основном связана с пирохлором. Нерудные минералы представлены апатитом, каолинитом, в подчиненном количестве кварцем, кальцитом, клинохлором, гиббситом, рутилом и анатазом.

Редкоземельная минерализация

Монацит постоянно присутствует в охрах в тесных срастаниях с гидроксидами железа и образует скопления в виде порошковатых масс и пористых агрегатов неправильной формы. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) он представлен микрометровыми (1—6 мкм) агрегатами, которые сформированы в различной степени индивидуализированными зернами таблитчатой и удлиненной призматической формы. Иногда прослеживается скелетно-дендритовое сложение минерала. Длина призматических зерен от 1 до 4 мкм, поперечный размер их составляет 2-10 мкм. Межзерновые пространства нередко выполнены гётитом. Минерал представлен в основном Се- и La- разновидностями, кроме того содержит Nd, Pr, Sm, Th. По данным микрозондового анализа тонкодисперсный монацит достаточно равномерно рассеян в гётит-крандаллитовой матрице. Содержание (мас. %) Се- в монаците варьирует от 4.37 до 24.42, в среднем (в скобках) составляет 19.71. Содержание La изменяется от 13.44 до 26.43 (16.46), Nd -5.67-7.87 (6.80), Pr - 0.32-2.54 (1.48), Sm - 0 - 0.83 (0.26), Th - 0 - 3.32 (1.06%), P-11.13-12.70 (11.68), Ca-1.18-3.81 (2.02), Sr-0-2.99. В монаците постоянно присутствует Fe (0.42-2.70 мас. %). Монацит склонен к переизмельчению.

Минералы группы крандаллита по данным рентгенографического анализа представлены флоренситом и гояцитом, которые находятся в тесной ассоциации при доминирующей роли первого. Иногда встречается горсейксит. В руде минералы присутствуют в виде рассеянных тонкокристаллических выделений и сплошных тонкозернистых агрегатов бледно-желтого цвета, образуют струевидные прослои и гнездовидные скопления неправильной формы. В большинстве случаев агрегаты являются полиминеральными, в подчиненном количестве в них присутствуют гидроксиды Fe и Mn, каолинит, а также монацит. Частицы, размер которых нередко составляет менее 1 мкм, часто плотно прилегают друг к другу, образуя почковидные, шаровидные агрегаты. Иногда наблюдаются образования частично окристаллизованных зерен, таблитчатой и удлиненной призматической формы. По данным микрозондового анализа минералы группы крандаллита имеют смешанный состав: (мас. %) Sr составляет 7.69—7.95, Ce — 4.95—5.05, Са — 1.7—1.82. По преобладанию стронция и церия в минерале, его можно отнести к гояцит-флоренситу.

Ксенотим представлен игольчатыми зернами размером 8 х 0.4 мкм. Присутствует в тесной ассоциации с оксидами и гидроксидами железа и каолинитом. По данным микрозондового анализа содержит (мас. %): иттрия (32.12—33.36), фосфора— 13.66—14.36. В ксенотиме присутствуют Fe, Zr, Sc



Рис. 1. Фракция — 0.044+0 мм. (а) Агрегаты монацита (Mnz) с оксидами и гидроксидами Fe и Mn. (б) Взаимоотношения каолинита и минералов группы крандаллита с гётитом, (в) Игольчатый облик ксенотима (Xtm) и агрегат каолинита и гётита (Kln+Gth) РЭМ

и REE (Yb, Dy, Er, Ce, Gd, Ho). Железо связано с механической примесью гидроксидов железа, цир-коний, скандий и REE изоморфно входят в структуру минерала.

Церианит встречается в виде охристых агрегатов. Содержание (мас. %) церия в церианите составляет — 56.74, тория — 1.16. Также установлены железо, кремний, алюминий, титан, фосфор и кальций, связанные, по всей видимости, с механическими примесями породообразующих минералов.

Редкометалльная минерализация

Пирохлор имеет панидиоморфную форму, присутствует в виде октаэдрических зональных, футляровидных (скелетных) кристаллов, зерен и их обломков. Цвет кристаллов в шлифах буроватый, у зональных кристаллов наблюдается чередование светло бурых и тёмно бурых зон. Зерна, обломки зерен и ксеноморфные выделения в шлифах имеют серый цвет. Некоторые кристаллы и зерна имеют скорлуповатую отдельность, обладают повышенной хрупкостью и легко разрушаются при слабом механическом воздействии. Размер зерен и кристаллов изменяется от первых микрометров до 50 мкм и более. Установлено, что иногда частично ограненные кристаллы пирохлора размером 6—12 мкм образуют сростки. При этом периферия зёрен обычно подвержена процессам разрушения, что проявляется в нарушении их целостности, появлении слабо выраженных корочек гётит-крандаллитового состава. Находится в тонкодисперсной массе, состоящей из гетита, каолинита и минералов группы крандаллита.

По данным микрозондового анализа в руде присутствуют следующие разновидности пирохлора: а) существенно цериевая (стронций-цериевая) с содержанием (мас. %): Се — 12—17.77, Sr — 4.60— 7.82, Ва — 0—2.29; б) существенно бариевая (стронций-бариевая) (мас. %): Ва — 11.23—13.99, Sr — 3.05—3.93, Ce — 0.06—0.57; в) стронциевая (барийстронциевая) (мас. %): Sr — 11.48 — 12.56, Ва — 4.12—4.34, Ce — 0.22—0.86; г) смешанные барийцерий-стронциевая (мас. %): Sr-8.87, Ce-4.73, Ва — 4.14, церий-стронций-бариевая (мас. %) Ва — 6.82, Sr — 6.36, Ce — 4.52) и стронций-барий-цериевая (мас. %) Ce – 8.03, Ba – 5.96, Sr – 5.89. В верхних зонах коры выветривания преобладают существенно цериевые (стронций-цериевые), в нижних зонах — существенно бариевые (строн-



Рис. 2. Фракция –0.044+0 мм. (а) Взаимоотношения пирохлора (Pcl) и монацита (Mnz) с оксидами и гидроксидами Fe (Gth + Hem); (б) кристалл пирохлора (Pcl). РЭМ

ций-бариевые) пирохлоры. Все перечисленные разновидности образовались в результате гипергенного изменения первичного натрий-кальциевого пирохлора и являются вторичными.

Литература

1. Цыкина С. В. Чуктуконское Nb-Tr месторождение. Моделирование, типизация руд и оценка перспектив. Автореф. дис. ... учен. степ. к. г.-м. н. Спец. 25.00.11 / Цыкина Светлана Валентиновна; [Гос. ун-т цв. металлов и золота]. Красноярск, 2004. 20 с 2. Лапин А. В., Толстов А. В. Минерагения кор выветривания карбонатитов. М.: ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2011. 307 с.

3. Ломаев В. Г., Сердюк С. С. Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд — приоритетный объект для модернизации редкометалльной промышленности России // Journal of Siberian federal University. Engineering and technologies. 2011. № 4. Р. 132—154.

4. Кузьмин В. И., Кузьмин Д. В., Жижаев А. М. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2013. № 3. Р. 303—312.

Сульфидная минерализация Ильдеусского ультрабазитбазитового массива (Верхнее Приамурье)

А. В. Мельников¹, И. В. Бучко², В. Е. Стриха³ ¹ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *anton_amur@mail.ru* ²АмГУ, Благовещенск; *bychkoIV@mail.ru* ³Амургеология ОАО, Благовещенск; *strikha@mail.ru*

По материалам наших исследований, в пределах Ильдеусского ультрабазит-базитового массива выявлены сингенетическая и гидротермальные типы минерализации.

Сингенетический тип минерализации можно разделить на три подтипа.

Первый широко распространен во вмещающих позднеархейских образованиях. Это сингенетические выделения пирита, размером до 1 см в плагиоклаз-амфиболовых гнейсах и кристаллосланцах (участок Брянта и др.). Содержания пирита не превышают 10 %.

Второй незначительно распространен в серпентинитах в центральном теле ультрабазитов (участок Водораздельный). Визуально минерализация представлена пирротином, пентландитом и халькопиритом. Сульфидные минералы имеют темно-серый оттенок и занимают интерстиции между силикатными минералами. Иногда наблюдаются округлые зерна породообразующих силикатов, заключенные в сульфидные агрегаты. Размеры выделений пирротина — 2—4 мм. Общее количество сульфидов не превышает 2—3 %. Содержания Ni в породе до 0.2—0.3 %.

Третий тип связан с дайковыми телами плагиоперидотит-пироксенит-габбро-норитового комплекса, наблюдающимися на территории проявления ультрабазитового магматизма. С этими образованиями связана сульфидная минерализация, представленная пирротином, пентландитом и халькопиритом. Сульфиды в породах распространены крайне неравномерно. Наибольшее их количество до 5 % отмечается в вебстеритах и габбро-норитах, значительно меньше в плагиоперидотитах.

Гидротермальный тип минерализации связан с более поздними наложенными процессами. Он характеризуется развитием кварц-карбонатных прожилков с пиритом, сульфидных прожилков мощностью 0.2—1.0 мм как во вмещающих (позднеархейских) гнейсах и амфиболитах), так и в раннепротерозойских пироксенитах.

Как отмечалось выше, сульфидные минералы Ильдеусского массива представлены пирротином, пентландитом, халькопиритом и пиритом.

Пирротин. Наиболее распространенный сульфид железа. В единичных выделениях наблюдается в серпентинитах участка Водораздельный, верлитах и хлоритовых сланцах центрального блока. Максимальные его количества (до 5 %) отмечаются в вебстеритах, плагиовебстеритах и габброноритах. Данный минерал чаще всего наблюдается в виде интерстициальных ксеноморфных выделений среди силикатных минералов, размером до 1— 2 мм. Иногда в каплевидной форме. Для него характерны сростки с халькопиритом, значительно реже наблюдаются по его краям выделения пентландита. Особое внимание привлекает высокое содержание Ni (до 6.73 %) в плагиовебстеритах южного блока.

Халькопирит. Второй по распространенности сульфидный минерал медно-никелевой ассоциации. Наблюдается совместно с пирротином, но в значительно меньших количествах. Чаще всего об-

разует сростки с последним, но иногда образует обособленные выделения. Данный минерал характеризуется относительно низкими содержаниями Fe и Cu, но более высокими содержаниями Ni, что говорит о том, что мы наблюдаем сульфидную ассоциацию относительно глубоких горизонтов разреза.

Пентландит. Менее распространенный сульфид железа и никеля. Наблюдается в серпентинитах, хлорит-актинолитовых сланцах, вебстеритах, только в виде вростков по краям выделений пирротина. В отдельных случаях занимает центральную часть сульфидных выделений. Его размеры не превышают 0.5 мм. Относительно высокие содержания Fe и низкие Ni в пентландите свидетельствуют о более высокой температуре его образования, относительно аналогичных минералов Лучинского массива, а, следовательно, и о более высоком эрозионном срезе интрузива в пределах южного блока.

Пирит. Наблюдается в виде идиоморфных выделений в позднеархейских кристаллосланцах и гнейсах, размером до 2 мм.

Таким образом, особенности минерального и химического состава сульфидных минералов Ильдеусского массива свидетельствуют:

 о наличии в нем минеральной медно-никелевой ассоциации минералов сопоставимой с известными месторождениями (Норильск, Талнах и т. д.);

 о присутствии сингенетического и гидротермального типов сульфидной минерализации;

 об обнажении на современной поверхности более глубоких горизонтов разреза интрузива относительно Лучинского массива, следовательно более высоком уровне эрозионного среза исследуемого интрузива;

— о контаминации образованиями дайкового (плагиоперидотит-пироксенит-габбро-норитового) комплекса наиболее ранней сульфидной минерализации, связанной с ультрабазитами интрузива. Следовательно, наибольшие перспективы в отношении медно-никелевой минерализации следует связывать именно с пироксенитовым комплексом пород.

Сульфидная минерализация Лучанского базит-гипербазитового массива (Северо-Становая металлогеническая зона, Верхнее Приамурье)

А. В. Мельников¹, И. В. Бучко², В. Е. Стриха³ ¹ИГиП ДВО РАН, Благовещенск; *anton_amur@mail.ru* ²АмГУ, Благовещенск; *bychkoIV@mail.ru* ³Амургеология ОАО, Благовещенск; *strikha@mail.ru*

Сульфидная минерализация в породах Лучанского интрузива имеет первично магматическую (ликвационную), гидротермальную и метаморфическую генетическую природу. К ликвационным относятся пирротин, пентландит и халькопирит. Пирит относится либо к гидротермальным, либо к метаморфическим образованиям.

По материалам многочисленных исследований сульфидную минерализацию массива можно разделить на несколько типов:

1) сингенетическая вкрапленность в дунитах (участок Троицкий), пироксенитах (рудопроявление Дунитовое), оливиновых габбро и меланогаббро (рудопроявления Лучанское, Топоныкит, участок Онкокон, участок аномалий № 4);

2) гнездово-прожилковая и шлировая в габброноритах (состав: пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит, пирит (рудопроявление Лучанское);

 мелкие прожилки пирита во вмещающих породах и габброидах Лучанского массива. Состав сульфидных минералов Лучанского массива: пирротин, пентландит, халькопирит, пирит.

Пирротин наиболее распространенный сульфидный минерал в породах интрузива. Он относится к высокосернистой разновидности (SMe/S<1) и характеризуется относительно высокими содержаниями Ni до 1.64 %. По химическому составу этот минерал из габброидов относится к более поздним и низкотемпературным образованиям, относительно пирротина из пироксенитов участка Дунитового. Следовательно вмещающие его силикатные породы также являются более поздними.

Пентландит является основным никельсодержащим минералом сульфидных руд известных медно-никелевых месторождений. В Лучанском массиве он характеризуется низкими значениями Fe, высокими Ni, Cu и S. Аналогичных по составу минералов в известных медно-никелевых интрузивах не отмечается. Характерно очень высокое содержание Со (до 8.48 %). Пентландиты с содержаниями Со до 7.6 мас. % отмечались только в верхних метагаббро и габброноритах Мончетундровского интрузива.

Низкие концентрации Fe и высокие Ni характеризуют небольшие температурные параметры образования данного минерала. При увеличении T^o кристаллизации пентландита отмечается соответственное уменьшение содержания Ni и повышение концентраций Fe [1]. Данные по химическому составу минерала, приведенные в таблице свидетельствуют о том, что мы наблюдаем пентландит из верхних горизонтов дифференцированного плутона.

Халькопирит характеризуется высокими содержаниями Fe и Cu и относительно низкими концентрациями S, что характерно для сульфидных минералов верхних горизонтов дифференцированных интрузий, вмещающих медно-никелевые руды.

Пирит имеет метаморфическую и гидротермальную природу. Первый образовался по пирротину, в процессе метаморфизма. При этом Т° параметры метаморфизма должны превышать 675 °С. Он характеризуется высокими содержаниями Ni (до 1.6 %) и Со (до 0.11 %), так как наследует эти элементы от замещаемого им пирротина.

Частичное замещение пирротина пиритом характерное явление для сульфидных минералов медно-никелевых руд [1]. Аналогичный процесс наблюдается и для минералов Лучанского массива. Гидротермальный пирит образовался после становления интрузива, при внедрении более молодых интрузий в процессе тектономагматической активизации региона.

В целом, по минеральному и химическому составу сульфидных минералов и их взаимоотношениях в породах Лучанского массива можно сделать следующие выводы:

 сульфидная минерализация имеет ликвационную, гидротермальную и метаморфическую природу;

2. минеральный состав первично магматических (ликвационных) сульфидов (пирротин, пентландит, халькопирит) соответствует типичным медно-никелевым интрузивам (Норильск, Талнах, Мончетундра и др.);

3. химический состав минералов (высокие концентрации Ni, Со в пирротинах и пентландитах) соответствует наиболее поздней сульфидной минерализации, приуроченной к верхним горизонтам дифференцированного интрузива;

4. высокие содержания Со в пентландитах даже в наиболее низких горизонтах (до 3.83% участок Дунитовый) позволяют считать этот элемент геохимической особенностью химического состава сульфидного оруденения Лучанского массива.

Литература

1. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 1988. 232 с.

¹⁹⁰Pt-⁴He-датирование минералого-геохимических типов платинометальных рудопроявлений щелочноультраосновного массива Кондёр

А. Г. Мочалов, О. В. Якубович

ИГГД РАН, Санкт-Петербург; mag1950@mail.ru

В Аяно-Майском районе Хабаровского края было открыто уникальное россыпное месторождение рек Кондёр-Уоргалан (более ста тонн платины). Коренным источником этого месторождения является щелочно-ультраосновной массив Кондёр. Представления о возрасте более ранних ультраосновных пород противоречивы — протерозой или мезозой, возраст щелочных пород установлен как ранний меловой. Суждения о последовательности рудообразования элементов платиновой группы (ЭПГ) были в основном ориентированы на онтогению агрегатов минералов платиновой группы (МПГ) с силикатами, окислами и сульфидами. Онтогения свидетельствует в пользу позднемагматических и, главным образом, наложенных флюидно-метаморфических и метасоматических процессов при образовании МПГ в первично магматогенной ультраосновной матрице. Недавно, принципиальная возможность прямого определения возраста МПГ, была продемонстрирована Ю. А. Шуколюковым с коллегами в ИГГД РАН разработанным новым ¹⁹⁰Pt-⁴Не методом.

Массив Кондёр расположен в пределах Батомгского геоблока Алданского щита. В геологи-



¹⁹⁰Pt-⁴He «изохрона» образцов изоферроплатины из Pt>Ir-Ol, Pt>Ir-Spl, Pt>Os-Prx и Pt-Pd типов дунитов массива Кондёр

ческом строении массива принимают участие магматические породы: дуниты, верлиты, пироксениты, косьвиты, горнблендиты, габбро, щелочные пегматиты, щелочные сиениты, субщелочные диориты, монцодиориты и субщелочные граниты. Все магматические породы прорывают кристаллические образования архея и терригенные породы протерозоя, с которыми формируют единую купольно-кольцевую тектоническую структуру с центральным «дунитовым ядром». Под влиянием ультраосновных, основных, щелочных и гранитоидных интрузий «дунитовое ядро» подверглось синмагматической рекристаллизации, перекристаллизации и метасоматическому преобразованию. Выделены несколько минералого-геохимических и генетических типов МПГ: 1) платиновый тип (Pt) магматогенный в мелкозернистых дунитах и магматогенно-флюидно-метасоматический в крупнозернистых дунитах, оливин которых насыщен микровключениями хроммагнетита; 2) магматогенно-флюидно-метасоматический осмистоплатиновый в шлирах и жилах клинопироксенитов в дунитах (Pt>Os-Cpx); 3) флюидно-метаморфогенный иридисто-платиновый (Pt>Ir) в светлых средне-, крупнозернистых дунитах (Pt>Ir-Ol) и хромититах (Pt>Ir-Spl). Минералого-геохимические типы МПГ дунитов Кондёрского массива имеют много общего с платинометальной минерализацией, детально изученного, кумулятивного габбро-пироксенит-дунитового массива Гальмоэнан Корякского нагорья. Однако в дунитах массива Кондёр большим распространением пользуется МПГ платино-палладиевого минералого-геохимического типа магматогенно-флюидно-метасоматического генезиса (Pt-Pd). Этот Pt-Pd тип с кристаллическими индивидами изоферроплатины распространен в целой серии метасоматитов по дунитам: апатит-титаномагнетит-биотит-клинопироксеновых, амфиболитовых и цеолитовых. Эти метасоматиты по дунитам генерируют магматические жилы косьвитов, горнблендитов, щелочных пегматитов, щелочных сиенитов и субщелочных гранитов, в составе которых распространены Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Pb, Sn, Bi, Zn, Te, Sb, As и S.

В россыпном месторождении рек Кондёр-Уоргалан и его коренном источнике щелочно-ультраосновном массиве Кондёр установлено около 100 МПГ. В то же время, главным минералом, практически всех типов распространенных в дунитах и их метасоматитов, является изоферроплатина — Pt_3Fe . Для ¹⁹⁰Pt-⁴He датирования были выбраны, хорошо изученные гомогенные индивиды изоферроплатины весом 1—10 мг, без включений или небольшим количеством включений МПГ.

Полученные данные о содержании ⁴Не были использованы для построения изохроны в координатах ¹⁹⁰ Pt-⁴ He (см. рисунок). ¹⁹⁰ Pt-⁴ He возраст Рt>Ir+Pt>Os типов — 129±6 млн лет $(tg\alpha = 0,00019106)$. ¹⁹⁰Pt-⁴He возраст Pt-Pd типа образовавшегося в результате метасоматического преобразования дунитов под воздействием щелочных пегматитов и сиенитов составил — 128±6 млн лет. Надо считать, что рудообразование ЭПГ во всех разновидностях пород щелочно-ультраосновного массива Кондёр, происходило в достаточно узком диапазоне геологического времени, в какой-то момент, между окончанием юрского периода до готеривского века раннего мела (J_3tt-K_1g). Таким образом, ¹⁹⁰ Pt-⁴ Не датирование платинометальных минералого-геохимических типов щелочно-ультраосновного массива Кондёр свидетельствует о разработанной в ИГГД РАН новой возможности решения фундаментальной проблемы — прямого определения момента начала рудообразования ЭПГ и его этапов в ходе петрогенезиса силикатной матрицы.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №14-05-00896-а.

О роли флюидов на различных этапах формирования самородно-медных концентраций в вулканитах трапповой формации Западной Волыни

И. М. Наумко, Н. В. Бацевич

ИГГГИ НАН Украины, Львов, Украина; igggk@mail.lviv.ua, naumko@ukr.net

На основании воссоздания РТ-параметров и состава минералообразующих флюидов (по включениям в минералах) выяснена роль флюидноликвационого взаимодействия в переносе меди и характере ее накопления в виде самородно-медных концентраций по разрезу конкретной свиты/толщи в вулканитах трапповой формации Западной Волыни.

Роль флюидов на магматическом этапе становления трапповой формации (по данным исследований включений расплава). Изучением тонкорозкристализованих розплавних включений в плагиоклазах [1] доказано, что в естественных условиях расплав волынских базальтов должен полностью раскристаллизироваться и потерять способность перемещаться при температуре, превышающей 800— 840 °C, но ниже — от 950 °C. Кристаллизация микровкраплеников плагиоклаза происходила при еще более высокой температуре — 1200—1135 °C. Таким образом, этот расплав мог переносить отликвованные капельки меди!

Роль флюидов на постмагматическом этапе становления трапповой формации (по данным исследований водно-солевых включений в минералах). Оптимальными параметрами формирования парагенезов прожилково-вкрапленной минерализации с анальцимом и кальцитом следует считать температурные интервалы [2]: 280—190 °С для анальцима (по первичным включениями) и 50—70 °С для кальцита в базальтах заболотовской свиты, 325— 235 °С для анальцима и 100—205 °С для кальцита (по первичным включениям) — в базальтах лучичивской толщи, 125—130 °С для кальцита — в базальтах якушивской толщи. Подобные температуры образования кварца в ассоциации с самородной медью приведены в [3].

Убедительные факты установленного флюидно-ликвационного взаимодействия на различных этапах формирования залежей самородной меди доказывают [2], что медь в виде мелких капель рудной жидкости существовала в расплаве на момент становления трапповой формации, в процессе ликвации капельки меди отделились от силикатного расплава, затем поддались перераспределению и переносу в верхние горизонты лавового образования. Если перенос медных капель в приповерхностною часть лавовых потоков начинался газовыми пузырьками (на значительную газонасыщенность расплава указывает присутствие туфов и пизолитов) [2] или высокотермобарическими потоками жидкого диоксида углерода, как в растворенном состоянии, так и в виде капель расплава (наличие многочисленных (в т. ч. и каплеобразных) включений самородной меди [3], то в дальнейшем преобладает перенос меди в составе хлоридных комплексов, в частности, при ее транспортировке к верхам излияния конкретной свиты/толщи, в которых выявлена положительная корреляция содержаний меди и хлора, и последующей локализации на соответствующих геохимических баръерах.

Это подтверждается значительными содержаниями хлор-иона (Cl⁻) в водных вытяжках из пород трапповой формации исследуемой территории, достигающими величин 266.3—568.0 мг/кг пробы, которые коррелируют с содержанием меди.

На высокой способности Cl^- экстрагировать металлы из алюмосиликатных расплавов акцентируется в многочисленных работах, например [4]. Показанная экспериментальными исследованиями практически универсальная роль Cl^- в переносе металлов наряду с постоянным участием хлоридов в глубинных магматических системах предусматривает рассмотрение поведения рудных элементов в неразрывной связи с поведением Cl [5]. В работе [6] приводятся данные относительно миграции меди в флюидонасыщенной среде, именно в хлоридных комплексах типа CuCl_(водн.), CuCl₂⁻, CuCl₃²⁻ и CuCl₄³⁻.

Для установления происхождения рудообразующих флюидов определен изотопный состав Карбона и Оксигена кальцита с миндалин, жил и прожилков, на основании чего выявлен значительный разброс по показателям $\delta^{13}C$ от -6.58 до -20.71~% и единообразие по показателям д $^{18}\mathrm{O}-\mathrm{B}$ пределах +21.31÷+22.69 ‰. Величины δ¹³С коррелируют с глубиной залегания и пространственным расположением прожилков. Так, значение δ^{13} С, равное 20.71 ‰, соответствует меньшей глубине и значительному воздействию вмещающих пород на состав Карбона кальцита, а δ^{13} С величиной в — 6.58 ‰ — большей глубине образования с активной тектонической позицией и меньшим влиянием вмещающих пород. Эти глубинные флюиды обогащены капельками самородной меди, поскольку наблюдаются значительные ее концентрации на этих интервалах, а флюиды менее глубинные способствовали накоплению сульфидов без выделений самородной-медной минерализации, поэтому сделан вывод о смешанном типе источников растворов, но рудоносной является их глубинная составная.

Литература

1. Бакуменко И. Т., Федорышин Ю. И. О расплавных включениях в плагиоклазе базальтов Волыни // Минералогические музеи. Санкт-Петербург, 2005. С. 213—214.

2. Наумко І. М., Федоришин Ю. І., Нестерович Н. В., Телепко Л. Ф., Сахно Б. Е. Умови формування прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах лучичівської товщі трапової формації зони зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської монокліналі Західної Волині // Доп. НАН України. 2013. № 10. С. 116—123.

3. Квасниця І. В., Павлишин В. І., Косовський Я. О. Самородна мідь України геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. Київ: Логос, 2009. 171 с.

4. Малинин С. Д., Хитаров Н. И. Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав– флюид // Геохимия, 1984. № 2. С. 183—196.

5. Барсуков В. Л., Рябчиков И. Д. Об источнике рудного вещества // Геохимия. 1980. № 10. С. 1439—1449.

6. Weihua Liu, McPhail D. C. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic-hydrothermal solutions // Chemical Geology, 2005. Volume 221, issues 1–2. P. 21–39.

Условия формирования кварца в жилах в гранодиоритах андийского интрузивного комплекса островов Барханы (Аргентинские острова, Западная Антарктика)

И. М. Наумко¹, Г. В. Артеменко², В. Г. Бахмутов³, А. П. Вовк⁴, Л. Ф. Телепко¹, Б. Э. Сахно¹

¹ИГГГИ НАН Украины, Львов, Украина; *igggk@mail.lviv.ua* ²ИГМР им. Н. П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина; *regul@igmof.gov.ua* ³ИГ им. С. И. Субботина НАН Украины, Киев, Украина; *bakhm@igph.kiev.ua*

⁴ВНУ имени Леси Украинки, Луцк, Украина; geologygeochemistry@gmail.com

В ходе экспедиционных работ на островах Барханы (Аргентинские острова, Западная Антарктика) опробована серия кварцевых жил мощностью до 10 м в гранодиоритах андийского комплекса [1]. В жилах белого массивного кварца присутствуют скопления рудных минералов размером до 10×15 см и гнезда с кристаллами прозрачного кварцу совершенной огранки — объекта комплексных минералого-генетических и термобарогеохимических исследований.

На кристаллах кварца призматического габитуса и размера до 5 см установлены традиционные простые формы: гексагональная призма $\{10\overline{1}0\}$ и два ромбоэдра $\{101\}$ и $\{011\}$. Внешняя симметрия индивида — Р (m) указывает на его рост в хрусталеносных гнездах кругого падения [2]. Наблюдаются четыре грани гексагональной призмы, две — отсутствуют. Самая большая грань призмы покрыта традиционной для кварца штриховкой, перпендикулярной к L_3 , и удлиненными в этом же направлении наплывами, переходящими на ромбоэдр $\{101\}$. Оба ромбоэдра имеют все (для одноголового индивида) грани, причем грани $\{011\}$ более гладкие.

Включения в кварце значительного размера (>0,01 мм) расположены преимущественно в плоскостях трещин или же разбросаны отдельными группами (роями). Они — двухфазовые газовожидкие (преобладают) и жидко-газовые, однофазовые существенно газовые и жидкие. Форма вакуолей — разнообразна, изредка отрицательных кристаллов или их фрагментов. Наиболее распространенные температуры гомогенизации газовожидких включений составляют интервалы 220— 250, 250—270, 270—300 °C, а наивысшая — достигает 370 °C (в жидкую фазу), что соответствует изменению температуры в среде минералобразования (без поправки на давление).

Характерной чертой является наличие в кварце включений с видимой фазой жидкого CO_2 типа L (раствор) + L₁ (жидкий CO_2) + G (газ) = 5–15 + 30–40 + 45–55 (при температуре +12 °C).

Обращают на себя внимание включения с аутигенной твердой фазой в виде одного или (знгачительно реже) двух кристалликов соли (как свидетельствует наш опыт [3], вероятно, NaCl и KCl). Эти включения гомогенизируются при температуре 220 и 250—270 °С в жидкую фазу.

По данным масс-спектрометрического химического анализа летучих компонентов включений диоксид углерода (97.5—98.9 об. %) явно преобладает над азотом (1.1—2.5 об. %). Пробы имеют высокую относительную газонасыщенность (1.13— 1.27 Па), водонасыщенность (47.0—52.4 об. %) и суммарную весовую концентрацию (177.01— 293.88·10⁻⁶ г/г пробы). Минерал практически не содержит примесей, что подтверждают результаты рентгеновского (аналитик Я. В. Яремчук, ИГГГК НАН Украины, г. Львов) и спектрального (аналитик Р. П. Козак, ИГГГК НАН Украины, г. Львов) анализов.

Из анализа полученных результатов следует, что рост совершенных кристаллов проходил в хрусталеносных гнездах крутого падения, в которых при наличии перепада температуры осуществлялася возможность свободной кристаллизации прозрачных прекрасно ограненных кристаллов при растворения массивного кварца в других частях кварцевой жилы. Совместное нахождение включений с кристалликами солей и CO₂ подтверждает высококонцентрованный характер флюида, отделившегося от магматичного источника, вместе со значительным содержанием в нем диоксида углерода, что логично вытекает из анализа данных [4] о гетерогенизации сложной системы H_2O-CO_2 — NaCl на NaCl и CO₂-обогащенные составляющие.

Установленная по данным изучения включений обогащенность CO₂, NaCl и KCl флюидной среды кристаллизации исследуемого кварца, подобно хрусталеносным жилам Приполярного Урала, указывает на карбонатно-галоидный состав кварцобразующих флюидов, что способствовало формированию ювелирно и технологически совершенных кристаллов, возможно, с пъезооптическими свойствами. Именно из водных растворов гидрооксидов и карбонатов щелочных металлов в похожем интервале значений температуры при наличии ее необходимого перепада синтезированы кристаллы кварца очень высокого качества [5].

В итоге, обоснована связь кварцобразующих флюидов с постмагматическими процессами в гранодиоритовой интрузии и подтверждена и развита точка зрения на изученные кварцевые жилы как на посттектонические гидротермальные образования [1].

Литература

1. Артеменко Г. В., Бахмутов В. Г., Самборская И. А., Кануникова Л. И. Проявления рудной минерализации в интрузивном комплексе архипелага Аргентинские острова (Западная Антарктика) // Минерал. журн. (Mineral. journ. (Ukraine), 2001. Т. 33. № 3. С. 90—99.

2. Шафрановский И. И. Очерки по минералогической кристаллографии. Л.: Недра, 1974. 152 с.

3. Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) : Автореф. дис. ... д-ра геол. наук : 04.00.02 / ІГГГК НАН України. Львів, 2006. 52 с.

4. Такеноучи С., Кеннеди Дж. К. Растворимость углекислоты в растворах NaCl при высоких температурах и давлениях // Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 137—149.

5. Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М.: Недра, 1981. 158 с.

Особенности химического состава и форм выделения сульфидов серебра Милоградовского рудопроявления (Приморский край)

Е.В. Ненахова

Воронежский государственный университет, Воронеж; nev_vsu@mail.ru

Милоградовское рудопроявление расположено в пределах южной части Восточно-Сихотэ-Алинской золото-сереброрудной минерагенической зоны, в пределах которой известны и другие золото-серебряные объекты — месторождение Союзное, рудопроявления Алтай, Ближнее, Приморское, Васильковское, Срединное, Вершинное и др.

Милоградовское рудопроявление локализовано в пределах Лимовской кальдеры размером 3×3.5 км, выполненной туфами и игнимбритами риолитов и риодацитов возрастом 57—70 млн лет [1]. Для кальдеры характерно широкое развитие субвулканических и дайковых внедрений (гранит-порфиров, дацитов, кварцевых порфиров), сопровождающихся кварцевыми жилами с золотосеребряным оруденением. Возраст рудовмещающего комплекса составляет 48—52 млн лет [2]. Рудные тела представлены как отдельными жилами, так и зонами, состоящими из серии жил и прожилков. Достоверно установленная протяженность жил — до 1.5 км при мощности 0.7—3 м с редкими раздувами до 7 м. В настоящее время выявлено 13 рудных зон — Южная, Карлик, Сюрприз, Ось, Загадка и др. Кроме того, имеются высокие перспективы обнаружения новых рудных тел. К настоящему времени минералогия Милоградовского рудопроявления остается практически не изученной. Предлагаемая заметка является попыткой в какой-то мере восполнить указанный пробел.



Сфалерит-акантитовые (а, б) и пирит-акантитовые (в, г) минеральные агрегаты под электронным микроскопом

Основными полезными компонентами руд являются самородное золото различной пробности, акантит и галогениды серебра- кераргирит и эмболит. Наиболее распространенной формой серебряной минерализации Милоградовского рудопроявления является акантит. Он образует выделения неправильной формы, скелетные, редко дендритовидные, заполняет микротрещинки в кварце. Обладает характерным графитово-черным цветом и металлическим блеском. Часто образует сростки с золотом, заполняет углубления в его неровной поверхности. Химический анализ тридцати образцов акантита с помощью электронного микроскопа Jeol 6380LW с системой количественного энергодисперсионного анализа «Іпса» (ВГУ) показал .следующие содержания основных компонентов: Ад — 75.19—87.39 %, S — 12.61—18.89 %. Наиболее типичной примесью является цинк (0.81-2.92 %), обнаруженный в двадцати проанализированных зернах. В некоторых индивидах присутствуют железо (0.28-0.57 %), медь (0.37-0.5 %), свинец (1.06—1.23 %).

При изучении акантита под электронным микроскопом выявлена интересная особенность — значительная часть зерен обнаруживает ядро, сложенное маложелезистым сфалеритом (0.3—0.5 %

Fe), а также многочисленные мелкие сфалеритовые включения (см. рисунок). Сфалерит часто содержит акантитовые прожилки или просечки. Наличие подобных агрегатов говорит о том, что акантит формировался на заключительных стадиях рудного процесса. Помимо самостоятельных выделений и сростков со сфалеритом, акантит отмечается в виде каемок у пиритовых агрегатов, образуя колломорфные текстуры, выраженные в чередовании тончайших плавно изогнутых полос сульфидов серебра и железа. В подобных каймах характерно увеличение содержаний серебра и, соответственно, уменьшение содержаний железа по направлению к периферии.

Особенности химического состава и форм выделения акантита свидетельствуют о сложности и многостадийности процесса рудогенеза, изучение которого находится в самом начале.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО «Приморзолото»

Литература

1. Сахно В. Г., Акинин В. В. // ДАН, 2008. Т. 418. № 2. С. 226—231.

2. Сахно В. Г., Ростовский Ф. И., Аленичева А. А. // ДАН, 2010. Т. 433. No 2. С. 219—226.

Влияние структуры и минерального состава пород на коллекторские свойства

Т. В. Орлова

ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск; baranov-va@rambler.ru

Проблема утилизации шахтного газа на угольных месторождениях является актуальной, но решение ее зависит от ряда структурных и минералогических факторов. Известно [1], что газ в отложениях Донбасса находится, в основном, в породах. Однако о широком освоении Донбасса как газоносной провинции говорить рано. Одна из главных проблем заключается в низких фильтрационных свойствах пород, где газопроницаемость редко превышает 100 мД. На фильтрационные свойства пород значительное влияние оказывают их структурно-минералогические параметры, к которым относится количество и состав цемента, размеры породообразующих обломков, степень их окатанности и сортировки, степень эпигенетических преобразований, количество микродеформаций. По данным [2], окварцевание в песчаниках с базальным кальцитовым цементом отличается от подобного в кварцевых песчаниках с некарбонатным цементом, а растворимость кальцита под давлением превышает таковую кварца в 2,0-2,5 раза. Растворяясь раньше кварца, кальцитовый цемент корродирует кварцевые зерна. Высвободившийся при этом кремнезем идет на формирование регенерационных каемок с правильной кристаллографической огранкой у зерен кварца. В песчаниках с некарбонатным цементом окварцевание выражается в образовании регенерационных каёмок без правильной кристаллографической огранки последних и возникновении вторичного кварцевого цемента порового типа. Тип цемента существенно влияет на фильтрационные свойства породы. Кальцитовый цемент обычно является наиболее неблагоприятным фактором, влияющим на коллекторские свойства. Нами установлено, что карбонат в породах Донбасса присутствует в виде двух форм: первично-осадочной и перекристаллизованной или вторичной. Первая форма представлена чаще механической смесью глинистых и карбонатных образований в различных пропорциях, она развита в породах раннего и, частично, среднего катагенеза (до углей марок "Ж", "К"). В среднем катагенезе первичная форма соединений карбонатов перекристаллизовывается, образуя вторичный карбонат, при этом ухудшаются фильтрационные свойства песчаников. Поэтому, при прогнозе газоносности пород необходимо учитывать содержание именно вторичных форм карбонатов. Отсюда, наиболее благоприятными коллекторами будут породы с глинистым цементом на ранней подстадии катагенеза. Структура пород характеризуется размером породообразующих обломков, степенью их окатанности и сортировки. Для терригенных пород характерна более значительная пористость в крупнозернистых песчаниках и гравелитах, но именно эти породы максимально преобразованы. По данным [3], уже при давлении 530 атм (53 МПа) большая часть крупных зерен становится трещиноватыми. Интенсивность дробления песчаных зерен снижается по мере уменьшения их размера. Таким образом, крупнозернистые породы будут обладать благоприятными коллекторскими свойствами в верхних частях стратиграфических горизонтов, находящихся на этапе раннего катагенеза и, частично, среднего. Согласно [1, 3], разнозернистые песчаники образуют коллекторы с низкой эффективной емкостью. Песчаники с более высокой степенью сортировки и окатанности, в которых преобладают мелко- и среднезернистые фракции обломочных зерен, характеризуются более высокой емкостью коллекторов. Следующий параметр — степень микронарушенности обломочных зерен песчаников. Большое содержание кварца в песчаниках Донбасса (до 60-70 %) при небольшом объеме цемента (в среднем 20-30 %), привело к достаточно быстрому уплотнению пород. Дальнейшую нагрузку воспринимали кварцевые зерна, являющие собой каркас или скелет песчаников и в них появилось значительное количество пластических микродеформаций, которые можно рассматривать как показатель структурноминералогических преобразований. Показатели микронарушенности увеличиваются в сторону увеличения размеров зерен, ухудшения сортировки, увеличения палеоглубины и тектонических напряжений, в сторону уменьшения цемента. Поэтому показатель, характеризующий литолого-фациальные условия образования и преобразования пород, косвенно отражает их коллекторские свойства. Выполненными исследованиям установлена качественная закономерность увеличения диаметра породообразующих зерен в сторону почвы песчаного слоя для пород раннего и среднего катагенеза. Для пород позднего катагенеза (ориентировочно вмещающих угли марок ОС — А) идет процесс выравнивания структурного параметра за счет дробления более крупных зерен. Следовательно, наиболее продуктивными в отношении коллекторских свойств, будут интервалы припочвенной части слоя пород, находящихся на стадии раннего и среднего катагенеза. Минералогические критерии, существенно влияющие на коллекторские свойства — растворение, коррозия, переотложение вещества, регенерация и т. д. широко развитые в других бассейнах — в Донбассе — второстепенные, изза раннего уплотнения пород. Более полно эти процессы реализовались в прибортовых районах и в зоне сочленения пород Донбасса с ДДВ.

Литература

1. Забигайло В. Е., Широков А. З. Проблемы геологии газов угольных месторождений. К.: Наук. думка, 1972. 172 с.

2. Никитин А. А. Литолого-минералогические критерии нефтеносности верхневизей-ских песчаников Днепровского грабена // Литология и п. и. 1984. №1. С. 27—38.

3. Рухин Л. Б. Основы литологии. Л.: Недра, 1969. 703 с.

Особенности акцессорной минерализации каолиновой залежи и вопросы генезиса Вербовского месторождения (Среднее Побужье)

В. Т. Погребной

ГП Днепрогеофизика, Днепропетровск, vit.pogrebnoy@yandex.ru

Детально разведанное и состоящее в резерве Вербовское месторождение первичного каолина находится в Первомайском районе Николаевской области в четырёх километрах к северу от села Мигия. В геоструктурном плане объект представляет собой фрагмент зоны Первомайского регионального разлома, причём контур месторождения площадью 17.5 га имеет вытянутую почти в меридиональном направлении форму, которая совпадает с трассой разлома. Субстратом каолиновой залежи, как продукта выветривания, считают гранитоиды кировоградского комплекса. Разведочной организацией по части проб каолинов залежи целенаправленными исследованиями зафиксированы аномальные значения Ag, Au, As и некоторых других микроэлементов, которые не являются типичными для каолинов многочисленных месторождений выветривания на гранитоидном субстрате Украинского щита. С целью возможного обнаружения минеральных фаз «экзотических» элементов, а также расшифровки литологической зональности профиля, на материале секционных проб двух опорных скважин центральной части месторождения и двух проб, отобранных на южном фланге залежи (всего 46 проб), нами выполнены детальные исследования состава и строения каолиновой толщи. Анализом полученных результатов обоснован вывод о том, что Вербовское месторождение первичных каолинов, в составе которых на породообразующем уровне отмечен монтмориллонит и, что особенно примечательно, весьма широко представленный спектр минералов акцессорного плана, что, как первое, так и, особенно, второе, не является присущим месторождениям Украинской каолиновой провинции, сформированным на гранитоидном субстрате щита процессами выветривания, рассматривается как объект, возможно, иного генетического плана [1]. Акцессорная составляющая Вербовской каолиновой залежи включает свыше 30 минералов, часть из которых по отношению к вмещающей их среде условно поименованы как «экзотические»: медь самородная, халькопирит, азурит, золото, лёллингит, саффлорит, галенит, сфалерит, молибденит и др., муассанит. магнитные микрошарики, вулканическое стекло, дюмортьерит, а также турмалин, куларит, графит, барит, ярозит и др. Зёрна выделены в основном из классов -0.25+0.10 мм и -0.10+0.05 мм и реже класса -0.50+0.25мм разделения в тяжёлых жидкостях. Значительная часть минералов акцессорного комплекса, наряду с оптическим изучением, диагностирована также рентгенометрически после съёмки в камере Дебая (аналитик Голуб Л. И., Институт минеральных ресурсов). Широкий перечень и своеобразный спектр акцессорных минералов — одна из примечательных особенностей вещественного состава каолиновой залежи рассматриваемого месторождения. Частота встречаемости значительной части акцессориев составляет около 20-40 %. Наиболее часто фиксируются медь самородная (80 %) и муассанит (70 %). В части отдельных интервалов разреза медь является «сквозным» компонентом. Минерал представлен выделениями пластинчатой, спутано-волокнистой и неправильной формы медно-красного цвета с металлическим блеском. Металл окисляется на воздухе и темнеет. Золото встречается в двух модификациях. Одна представлена ветвистыми, игольчатыми и дугообразными формами характерного жёлтого цвета, другая отличается более изометричной формой и желтовато-белым цветом, и, возможно, представляет собой соединение. Лёллингит представлен кристаллами стально-серого цвета и обломками толстотаблитчатых кристаллов с металлически блеском. Встречаются также кристаллы призматического габитуса. Вмещающая акцессорную ассоциацию каолиновая залежь имеет в полном профиле такую последовательность смены в колонке кварцсодержащих пород (сверху→вниз): каолинит-монтмориллонитовая, каолинитовая с примесью монтмориллонита и каолинитовая безмонтмориллонитовая. Содержание в каолиновой залежи смектитового компонента на уровне породообразующего по кварц-полевошпатовому субстрату является второй важной особенностью Вербовского месторождения каолина. Монтмориллонит формирует отдельные агрегаты чаще вдоль трещин, отдельные скопления, агрегаты по полевому шпату, а также агрегаты в смеси с каолинитом в различных количественных соотношениях. Важным для разработки воп-

росов генезиса залежи может стать мнение об отнесении Первомайской системы разломов к дренажным системам, с действиями которых и можно связать как обширную акцессорную, так и монтмориллонитовую минерализацию. Исходя из этого, можно, вероятно, предположить, что Вербовское месторождение является объектом полигенного генезиса, продуктом выветривания и аргиллизации. Аргиллизитовой, например, считают природу каолинов с золотом и акцессориями различных сульфидов в рудопроявлениях на Побужье и на Криворожье.

Литература

1. Погрібний В. Т., Кислюк В. В., Липчук Л. В., Ганоцький В. І. Вербівське родовище первинного каоліну(Середнє Побужжя) як нетиповий для гранітоїдного субстрату об'єкт у складі каоліінової провінції Українського щита // Научная конференция ИГМР НАНУ Гранитоиды: условия формирования и рудоносность. Киев, 2013. С. 109—111.

Условия образования топаз-берилловых грейзенов Орловского месторождения (Забайкалье)

Н. И. Пономарева, С. В. Кружалин

СПбГУ Институт наук о Земле, Санкт-Петербург; n_ponomareva@mail.ru

Настоящая работа посвящена результатам изучения топаз-берилловых грейзенов, представляющих собой постмагматическую минерализацию в редкометальных гранитоидах Орловского месторождения (Забайкалье). Минералогия и геохимия грейзенов этого месторождения подробно изучены Л. Ф. Сырицо [1], но вопрос о физикохимических условиях их формирования остаётся открытым.

Нами были оценены температура и давление минералообразующей среды при формировании топаз-берилловых грейзенов на основе исследования углекислотно-водных и газово-жидких включений в топазе и зональных кристаллах берилла. Температура гомогенизации жидкой углекислоты составляет (27 \pm 1) °С, плотность её — 0,67 г/см³. Температура полной гомогенизации газово-жидких включений заметно снижается от внутренней зоны кристалла берилла к его внешней части от 360 до 240 °С. Оценка давления показала, что намечается тенденция в его понижении при переходе от центра кристалла к его периферии: от 1,4 до 0,7 кбар соответственно. Полученные параметры согласуются с данными, приведенными З. А. Котельниковой [2].

В породах Орловского месторождении присутствуют различные литиево-железистые слюды: биотит, лепидолит железистый, протолитионит (Prt) и циннвальдит (Znv). Однако грейзены месторождения сложены практически только циннвальдитом, ассоциирующим с бериллом (Ber) и топазом (Top).

Анализ минеральных равновесий берилла и топаза в парагенезисе с литиево-железистой слюдой, выполнен для температур 300-500 °C и $P_{obin} = 1 \kappa 6 a p$ на основе известных методов химической термодинамики [3, 4]

Было прослежено влияние снижения температуры, активности кремнекислоты, активности ионов железа, кислотности-щелочности на соотношение полей устойчивости литиево-железистых слюд, топаза и берилла. Выявлены условия, при которых сосуществуют циннвальдит, топаз и берилл.

На диаграмме, построенной в координатах $\lg a_{FeOH^+}$ — pH для 400 и 350 °С (см. рисунок), показано, что ассоциация циннвальдит—топаз—берилл устойчива в очень локальных условиях. Они определяются положением точки их тройного равновесия при T = 350 °C: pH = 7,2, a_{FeOH^+} = $10^{-3.5}$, при


Соотношение полей устойчивости топаза, берилла, протолитионита и циннвальдита на Орловском месторождении: а — при 350 °C; б — при 400 °C. Кружком обведена точка тройного равновесия топаз-берилл-циннвальдит, отвечающая условиям их образования при активностях ионов: $a_{\text{Li+}}=10^{-2}$, $a_{\text{H}_{A}\text{SIO}_{A}}=10^{-2}$, $f_{\text{HF}}=1,2$ бар

 $a_{\rm H_4SiO_4} = 10^{-2}$ и $a_{\rm Li^+} = 10^{-2}$ (см. рисунок, *a*). При температуре 400 °C существует протолитионит с с топазом и бериллом (см. рисунок, *б*), следовательно, температура формирования грейзенов была ниже 400 °C

Таким образом, анализ минеральных равновесий позволяет сделать вывод о том, что существование циннвальдит — топаз — берилловой ассоциации возможно при 350 \geq T < 400 °C, $a_{\text{FeOH}}=10^{-3.5}$, $a_{\text{H}_{4}\text{SiO}_{4}}=10^{-2}$ и $a_{\text{Li}}=10^{-2}$.

⁴ По-видимому, именно такие условия создались в экзоконтакте Орловского массива, где сформировались грейзены.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л. Ф. Сырицо за предоставленный каменный материал по Орловскому месторождению.

Литература

1. Сырицо Л. Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб: Издательство С.-Петербургского университета, 2002. 357с.

2. Котельникова З. А. Флюидные включения в гранитоидах Орловского месторождения (Забайкалье)// Тезисы докладов IX Международной конференции по термобарогеохимии 18—220ктября 1999 года. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 101—102.

3. Говоров И. Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239с.

4. Булах А. Г., Кривовичев В. Г. Расчет минеральных равновесий. СПб: Издательство С.-Петербургского университета, 1985. 183 с.

Минеральные новообразования в солеотвалах как следствие гипергенного метаморфизма

А. Ф. Сметанников, Е. Ф. Оносова

ГИ УрО РАН, Пермь; *tm_djucha@mi-perm.ru*

Исследования вещественного состава одного из самых старых солеотвалов ПАО «Уралкалий» позволили выявить гипергенные преобразования галитовых отходов, связанные с вымыванием хлоридной части отходов, что отразилось в изменении соотношения хлоридов и нерастворимого в воде остатка (H. O.). На глубине до 0,5м содержание H. O. меняется от12 до 48%, глубже 0,5м оно составляет 1,5—2,5%. Такое содержание H. O. аналогично текущим галитовым отходам. Это характеризует глубину гипергенных преобразований галитовых отходов в целом. Ниже 0.5 м отмечается уплотнение (литификация) материала отходов с образованием «метаморфической» техногенной соляной породы — галитита.

Преобразования проявлены также в Н. О. отходов и в отличие от хлоридной части затрагивают весь объем солеотвала. В первую очередь это связано с сульфатами кальция (гипс, ангидрит), представленными в основном гипсом при незначительной роли ангидрита. В текущих галитовых отходах, это исключительно ангидрит. Преобладание гипса в Н. О. солеотвала сохраняется на всю его глубину и связано с гидратацией ангидрита. Т. е в отличие от хлоридной части, преобразования Н. О. проявлены во всем объеме солеотвала.

Гранулометрический анализ Н. О. проб на глубине 0,15м и 1,8 м, показал, что максимальные содержания гипса на глубине 0,15 м в классах +1+0,045 мм, ангидрита +1+0,5 мм. На глубине 1,8 м гипс концентрируется в классах +1+0,1 мм, ангидрит в классах +1+0,25 мм. Т. е степень гидратации ангидрита с глубиной уменьшается. В распределении доломита наблюдается обратная тенденция. Магнезит, кварц и полевой шпат как в Н. О. солеотвала, так и в текущих галитовых отходах концентрируется только в тонких классах. Кальцит отмечен на глубине 1,8 м и в зоне изменения отсутствует. Следует вывод, что сульфаты кальция (гипс, ангидрит) являются индикаторами гипергенного преобразования Н. О. в разрезе солеотвала, карбонаты (доломит, кальцит) в меньшей степени. Магнезит, а особенно кварц, полевые

шпаты, в процессе гипергенного преобразования Н. О. инертны.

Исследования материала классов крупности методом оптической микроскопии позволили обнаружить минералы, отсутствующие в текущих галитовых отходах.

Это минеральные агрегаты черного (khv-1) и красного цвета (khv-2). Агрегаты белого цвета (Khv3) основные в текущих отходах (табл. 1). Как видно из таблицы агрегаты khv2 и khv3 являются смесью гипса и ангидрита с примесью доломита. Наиболее необычны по составу агрегаты khv1, ранее не встречаемые в соляных породах.

Анализ новообразований методом ИСП МС (табл. 2) показал, наличие нескольких групп элементов. Это щелочно-земельные, халькофильные, редкоземельные элементы, редкие металлы, никель, цирконий. Содержание элементов микропримесей повышается от исходного агрегата (khv3), к новобразованному (khv2) и наиболее высоким является в khv1.

Это может свидетельствовать о заимствовании элементов микропримесей при формировании новообразований из исходных агрегатов гипса.

Таблица 1

		-		-	-		
Моно фракция	гипс	ангидрит	доломит	кварц	пирит	муллит	SiC
Khv1	8	-	2	21	31	38	1-2
Khy 2	71	26	2				
Khv 3	54	44	2				

Минеральный состав новообразований Н. О., %

Таблица 2

Элемент	Khv1	Khv 2	Khv 3	Элемент	Khv1	Khv 2	Khv 3
Li	209	1,43	0,38	La	46,3	0,190	0,046
Be	6,56	< 0.012	< 0.012	Ce	96,1	0,85	0,28
Sc	20,4	0,164	0,028	Pr	11,8	0,111	0,039
V	123	2,86	0,63	Nd	46,4	0,48	0,164
Cr	121	0,89	0,105	Sm	9,11	0,129	0,027
Со	30,8	0,97	0,51	Eu	2,04	0,026	0,018
Ni	110	3,38	2,45	Gd	8,62	0,084	0,069
Cu	346	50,7	45,0	Tb	1,27	0,016	0,008
Zn	223	3,46	7,60	Dy	8,25	0,081	0,039
Ge	7,98	0,39	0,31	Ho	1,65	0,010	0,010
As	30,7	0,48	0,49	Er	5,06	0,040	0,034
Se	< 0.20	0,76	0,57	Tm	0,70	0,003	0,003
Rb	37,7	0,34	0,092	Yb	4,85	0,020	0,022
Sr	301	720	915	Lu	0,69	< 0.004	0,005
Y	50,4	0,35	0,22	Hf	6,65	0,011	< 0.002
Zr	204	0,31	0,125	Та	1,49	< 0.001	< 0.001
Nb	25,1	0,146	< 0.002	W	3,14	< 0.002	0,025
Мо	7,62	0,162	0,41	Re	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Cd	0,58	0,24	0,107	Tl	0,054	< 0.002	< 0.002
Sn	4,34	0,157	0,035	Pb	31,3	9,63	9,73
Sb	2,13	0,017	0,065	Bi	0,045	0,010	0,023
Te	< 0.040	< 0.040	< 0.040	Th	11,5	0,069	0,029
Cs	2,66	0,009	< 0.001	U	6,65	0,307	0,410
Ba	58,75	2,13	117				

Состав микропримесей новообразований по данным ИСП МС, г/т



Рис. 1. Микрофото: шеелит; оксид FeNi; сфен; оксид Ti



Рис. 3. Микрофото: оксид Си



Рис. 5. Микрофото:минералWи Fe



Рис. 2. Микрофото: Измененный х. пирит



Рис. 4. Микрофото: оксид Рb в кремнеземе



Рис. 6. Микрофото: скелетные кристаллы оксида Fe в муллите

	Рис. 1. Шеелит; Оксид Fe Ni; Сфен; Оксид Ti													
Шеелит	0	S	Ca	Ti	Fe	W	Si	Cu	Ni	Pb	Al	V	Zr	
шеелит	27,16	1,89	15,28	7,64	1,14	46,61								
Оксид Fe,Ni	32,6	4,58	5,05	1,97	42,65	3,1	2,18		6,93					
Сфен	45,91	0,38	16,89	20,33	0,45	1,45	12,39				0,15	0,92	0,92	
Рис. 2. Измененный х. пирит														
Х. пирит	13,68	1,2	0,34		2,06		0,65	81,7						
					Рис. :	3. Окси	дCu							
Оксид Си	15,05	0,21			1,01		0,64	82,3			0,47			
				Рис.	4. Окси	д Рb в і	кремне	земе						
Оксид Рь	20,35		0,48		3,2		2,64	3,04		68,1	0,67			

Но Be, Gf, Ta, W этой связи не обнаруживают и скорее всего, источником их, как и халькофильных элементов, является карбонатно-силикатная составляющая H. O.

Выпадают из описанного ряда щелочно-земельные элементы. При формировании агрегата khv2 наблюдается их меньшие содержания в сравнении с исходным. Это свидетельствует о рафинировании при формировании новообразований гипса и ангидрита.

С целью установления формы нахождения элементов примесей из монофракций khvl капиллярным методом [1, 2] выделялись частицы минеральных фаз. Микрозондовый (MPC) анализ частиц позволил выявить ряд минеральных фаз не отвечающих по стехиометрии минералам имеющим в составе катионы Cu, Pb, Ni, W (халькопирит, галенит, пентландит), но по остаточным содержаниям S, оксидов Fe близких к окисленным формам этих минералов (рис. 1—5). Часть минералов может быть отнесена к шеелиту, сфену (рис. 1). Отмечено много скелетных образований оксидов Fe, привязанных к муллиту (рис. 6). Это связано с окислительными процессами в H. O. солеотвала.

Результаты исследований свидетельствуют, что в солеотвале проявлены процессы преобразования вещества двух типов. Первый это преобразование солевой части солеотвала с выносом NaCl под влиянием атмосферных осадков и относительным накоплением Н. О., при этом формируется зона изменения глубиной 0,5 метра. Ниже этого интервала сохраняется соотношение NaCl и H. O. свойственное текущим галитовым отходам и происходит литификация основного объема солеотвала с формированием техногенной соляной породы — галитита.

Преобразования второго типа проявлены в Н. О. всего объема солеотвала и связаны с особенностями состава галитовых отходов в которых «законсервировано» 5—7% влаги присутствующей в текущих галитовых отходах. Иначе говоря, наличие влаги и процесса уплотнения (литификации), гидратации ангидрита в Н. О. и одновременно формирования новобразованных минеральных агрегатов аккумулирующих и концентрирующих минеральные фазы сульфидов, редкие земли и др. элементы, связываются с проявлением метаморфизма в условиях гипергенеза. Причем процессы новообразования сопровождались и сопровождаются процессами окислением сульфидов Си, Рb, Ni с образованием оксидных форм этих металлов.

Таким образом, особенности изменений в хлоридной части галитовых отходов и их Н. О., позволяют квалифицировать процесс преобразования солеотвала как гипергенный метаморфизм.

Литература

 Сметанников А. Ф. Капиллярный метод извлечения микро- и наночастиц минералов из тонких фракций // Юшкинские чтения. Сыктывкар, 2014. С. 177, 178.

2. Вода в дисперсных системах / под ред. Б. В. Дерягина. Москва: Химия, 1989. 287 с.

Ураноносность горючих сланцев палеогена Республики Узбекистан

А. Х. Туресебеков¹, Х. Т. Шарипов¹, У. З. Шарафутдинов², Ш. Н. Намазбаев², И. А. Каримов³

> ¹ИГиГ АН РУз, Ташкент, Узбекистан; sharkhas@yandex.ru ²НГМК, Навои, Узбекистан; u0505@mail.ru ³НГГИ, Навои, Узбекистан; karimov_i@inbox.ru

Сузакские (или Туранские) горючие сланцы Узбекистана залегают в основании эоцена (Сузакские слои) в Туранской низменности и Таджикской депрессии. Это платформенные отложения образуют два сланцевых бассейна: Сырдарьинской и Верхнеамударьинской площадью не менее 100 тыс. км².

По рудоносности палеогеновые горючие сланцы Республики Узбекистан существенно отличаются от известных зарубежных аналогов с относительно высокими концентрациями металлов [2, 3].

Прогнозные ресурсы горючих сланцев в Узбекистане оцениваются специалистами в 47 млрд т и их проявления Сангрунтау, Актау, Байсун, Джам и др.

По данным химического анализа в горючих сланцах установлены незначительные колебания их состава. В них установлены высокие содержания CaO и MgO и низкие — K₂O и Na₂O. По химическому составу горючие сланцы палеогена относятся к водно-органогенно-кремне-алюмосиликатно-карбонатно-сульфатно-фосфатно-оксидносульфидной геохимической системе.

Главная роль здесь принадлежит органическому веществу (OB), глинистым минералам, которые выступают в качестве донора многих металлов в горючих сланцах.

Органический углерод в горючих сланцах представлении керогеном и битумом. Содержание $C_{opr.}$ в горючих сланцах Сангрунтау и Байсуне колеблется от 7.1 до 24.4 % [1,3].

Главные в составе горючих сланцев — это глинистые минералы: гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, хлорит и аллофан, OB, кварц, полевые шпаты и карбонаты, поэтому в горючих сланцах наблюдаются высокие содержания SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, MgO. Значительные концентрации кремнезема зависят не только от присутствия терригенного кварца, но и из-за наличия аллофана, стекла, которые образовались за счет раковин и вулканического пепла. Характерной особенностью минеральной части палеогеновых горючих сланцев является присутствие сульфидов — пирита, марказита, а также апатита. Кроме доминирующих минералов присутствуют карбонаты (кальцит, доломит) — от 4.8 до 6.8 %, в среднем — 5.8 %. Сведения об ураноносности осадочных битуминозных пород довольно скудны. Установлено, что ураноносность осадочных пород находится в тесной зависимости от содержания органического вещества и дисперсности глинистого материала, из которого состоит порода: с увеличением количества органического вещества и дисперсности глинистого материала повышается ураноносность горючих сланцев. Урановые соединения хорошо осаждаются в восстановительной среде, в присутствии сопропелевых отложений и сульфидов. Адсорбция урана уменьшается, если осаждение происходит в водах, богатых свободным кислородом или карбонатным илом [3].

Таким образом, органическое вещество создает геохимическую обстановку, в которой происходит осаждение урана из морской воды. Образовавшийся при разложении органического вещества сероводород восстанавливает ион уранита, который адсорбирован органическим веществом из морской воды до нерастворимой двуокиси урана [2]. В осадке могут образовываться ураноорганические соединения связанные с остатками органического вещества (скелеты рыб, обуглившиеся деревья).

Впервые для Узбекистана установлено новый, нетрадиционный вид уранового минерального сырья — горючие сланцы палеогена.

В результате микрозондовых исследований горючих сланцев установлено, что основным концентратором урана и тория является органическое вещество (кероген и битумы), в них содержание урана в среднем составляет 0.256 %, тория 0.16 %. Самые высокие концентрации урана сосредоточены в глинистом минерале (монтмориллоните) до 0.45 %, торий отсутствует. Кроме этого уран и торий установлены и в других минералах, в %: апатите до 0.3, пирите (маркезите) — до 0.3, кальците — до 0.25, барите — до 0.1, гипсе — до 0.35, гетите и гидрогетите — до 0.2, колофане — до 0.1.

Собственных минералов урана и тория не обнаружено. Форма нахождения урана и тория, в основном, адсорбирована органическим углеродом и глинистыми минералами, в других минералах они присутствуют в виде ультрадисперсных невидимых наночастиц. 1. Габинем М. Д, О радиоактивности битуминозных пород минилитовой серии. // Проблемы геохимии, вып. 1, Львов, 1959. С. 256—261.

2. Исоков М. У., Туресебеков А. Х., Борминский С. И., Василевский Б. Б., Шарипов Х. Т., Дерюгин Е. К. Геохимия и минералогия горючих сланцев Узбекистана. Ташкент, Т. ГП «НИИМР», 2014. 73 с.

3. Прохоренко Г. А., Лузановский А. Т., Артемова Н. М. Металлоносные горючие сланцы Республики Узбекистан. Ташкент: Фан, 1999. 154 с.

Рудная минерализация кварцевых жил Новобобровского месторождения (Средний Тиман): новые данные

О. В. Удоратина¹, Д. А. Варламов², В. А. Капитанова¹ ¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *udoratina@geo.komisc.ru* ²ИЭМ РАН, Черноголовка; *dima@iem.ac.ru*

Комплексная редкометалльно-торий-редкоземельная минерализация на Среднем Тимане связана с породами жильной серии четласского комплекса. Новобобровское месторождение располагается в нижнем течении р. Бобровая и известно более 50 лет [1, 2]. В пределах рудного поля северо-восточного простирания отмечаются измененные щелочные пикриты четласского комплекса, фенитизированные кварцитопесчаники новобобровской свиты и гидротермально-метасоматические жильные породы, представленные кварц-гетит-полевошпатовыми и кварц-гетит-гематитовыми жилами и прожилками различной мощности, в зальбандовых частях которых и сконцентрированы рудные минералы.

Рудные минералы фенитов и пород жильной серии, описанные ранее [1, 3, 4]: манганколумбит, ильменорутил, пирохлор, монацит, ксенотим, тенгерит, галенит, циркон, апатит, алланит и различные вариации торитов (обычно метамиктизированные с высокими содержаниями воды, фосфора, иттрия, железа).

Породы жильной серии (в первую очередь зальбанды жил) были изучены методом микрозондового EDS анализа авторами в 2015 году на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450.

Главным направлением проводимой работы являлось установление минералов-концентраторов редких, редкоземельных и радиоактивных элементов, а также выявление новых минеральных видов и разностей как для месторождения, так и для региона.

Основным минералом жил является кварц различной степени зернистости, прозрачности и обогащенности прочими минералами в виде включений и сростков. К жилоформирующим минералам могут быть отнесены альбит, калиевый полевой шпат (зачастую с барием — до 5.2 мас. % ВаО), мусковит (обычно с примесью Na, часто также с барием до 3.5 мас. % ВаО), карбонаты (кальцит, Mn-кальцит и доломит), многозональные турмалины шерл-дравитового ряда (рисунок, а), пироксены семейства эгирина и К-амфиболы магнезиоарфедсонитового ряда (рисунок, б), апатиты (преимущественно фторапатиты, до 4 мас. % F). Много оксидов /гидрооксидов железа, зачастую с фосфором, кремнием, марганцем.

Основными концентраторами рудных элементов являются: **ниобий** (вероятно, также и **тантал**) колумбиты, пирохлор, рутилы, Mn-ильмениты, лейкоксены по Ti-фазам; **вольфрам** — рутил; **REE** и **иттрий** — монациты (Ce,Nd) и ксенотимы, **REE** карбонаты, фтор- и гидрокарбонаты с кальцием и без, центральные зоны апатитов, зональные алланиты; **цирконий** — многочисленные цирконы, часто многозональные по гафнию и воде; **торий** (с примесью урана) — ториты, торианиты, фосфосиликаты тория, Th-монациты (до 6.7 % ThO₂).

К наиболее интересным вновь найденным минералам или разностям могут быть отнесены (предварительная диагностика проведена по микрозондовым составам для фаз достаточных размеров — не менее 12-15 мк без заметного влияния матрицы, КР спектрам, приведены типичные составы): 1. янгжумингит (Yangzhumingite) $KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ (мас. %): F – 8.31, MgO – 20.06, SiO₂ – 59.28, K₂O – 11.82, FeO $-0.59 - \Sigma 100.06$ (первая находка — Баян-Обо, Монголия, в РФ ранее не описаны), обр. G-6 (см. рисунок, б), вытянутые «шпалы» до 500×100 мк (часть, возможно, представлена его литийсодержащим аналогом **тайниолитом** KLiMg₂(Si₄O₁₀)F₂); 2. норсетит (Norsethite) BaMg(CO₃)₂: MgO 11.92, MnO – 0.78, FeO – 2.09, BaO – 49.23, CO₂ – 35.6 (по разности), рисунок (в); 3. рутил с высокими со-



Микрофотографии: вновь найденные минералы и разности: а) многозональные шерл-дравиты; б) янгжумингит (*Yan*) в сростке с гидроксидами железа и амфиболами; в) норсетит (*Nor*) в кварце; г) W-рутил в рутиле (светлые зоны)

держаниями вольфрама (до 4.5 мас. % WO₃) — «рутил в рутиле», рисунок, (г); 4. голландит (hollandite) Ba($Mn_6^{4+}Mn_2^{3+}$)O₁₆ и серия Ba-Mn оксидных фаз; 5. щелочные высоконатровые Mg-Fe амфиболы с фтором.

Исследования проводятся в рамках проекта УрО РАН № 15-18-5-46 «Минерагения севера Урала и Тимана в связи с закономерностями их геологического развития, основные эпохи рудообразования».

Литература

1. Ивенсен Ю. П. Магматизм Тимана и полуострова Канин. М.-Л.: Наука, 1964. 126 с.

2. Костюхин М. Н., Степаненко В. И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона. Л.: Наука, 1987. 232 с.

3. Удоратина О. В., Вирюс А. А., Козырева И. В, Швецова И. В., Капитанова В. А. Возраст монацитов жильной серии четласского комплекса (Средний Тиман): Th-U-Pb данные // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, №3, 2015. С. 23—29.

4. Удоратина О. В., Козырева И. В., Швецова И. В., Недосекова И. Л., Капитанова В. А. Особенности акцессорной минерализации жильной серии карбонатитов четласского комплекса (Средний Тиман) // «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма». Мат-лы XXIX международной конференции «Школа «Щелочной магматизм Земли». Судак-Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2012. С. 150—151.

О формационных типах серебряных месторождений Таджикистана

А. Р. Файзиев¹, Ф. А. Файзиев²

¹Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН Республики Таджикистан, Душанбе; *faiziev38@mail.ru* ²Таджикский национальный университет, Душанбе; *foteh81@mail.ru*

В Таджикистане встречаются собственно серебряные объекты гидротермального генезиса и серебросодержащие полиметаллические месторождения, связанные со скарнами. По минералогогеохимическим особенностям среди первого типа выделяются серебро-полиметаллические, серебросурьмяные, серебро-оловянные и серебро-золотые формационные типы. К серебро-полиметаллическому типу относятся месторождения Центрально-Карамазарского (Адрасман-Канимансурское и Табошар-Канджольское рудные поля) и Южно-Памирского (Токузбулакское рудное поле) горнорудных районов. Месторождения Акджилгинского и Марджанайского рудных полей (Базардаринский горнорудный район Памира) относятся к серебросурьмяному, а Тарорского, Казнок-Мушистонского и Петинского рудных полей (Центральный Таджикистан) — к серебро-оловянному типам. Серебро-золотая минерализация известна только в Карамазаре (Школьное и Караулхана). Наиболее известными представителями проявлений серебросодержащих полиметаллических руд являются месторождения Алтынтопканского рудного поля (Северный Таджикистан).

В месторождениях серебро-полиметаллического типа главными рудными минералами являются галенит и сфалерит, а также висмутовые минералы (висмутин, самородный висмут, базобисмутит). В них отчётливо проявляются различные виды вертикальной зональности [1], в том числе и минералогической. Например, на месторождении Большой Канимансур до глубины 200-250 м от дневной поверхности приурочена зона развития кварц-барит-карбонатного минерального комплекса. Галенит-сфалеритовый комплекс находится на глубинах 200-600 м. Ниже в интервале глубин 550-850 м, находится зона преобладающего развития айкинит-халькопиритового комплекса. Кварц-гематитовый комплекс получает распространение ниже глубины 800-850 м примерно до 1000 м. В Токузбулакском рудном поле в верхних частях рудных тел развиты продукты барит-сульфидной стадии. Ниже они сменяются образованиями кварц-баритового, а ещё ниже карбонатносульфидного комплексов. Продуктивное сереброполиметаллическое оруденение вместорождениях этой формации образовалось в диапазоне температур 300—150 °С при давлениях 400—50 бар.

Характерной особенностью месторождений серебро-сурьмяной формации заключается в преимущественно сидеритовом составе рудных тел и преобладания в минеральном составе руд сурьмяных сульфосолей Ag, Cu и Pb [2]. Основными носителями серебра являются Ag-тетраэдрит и фрейбергит. Минерализация в них низкотемпературная (280—50 °C).

Отличительной особенностью месторождений серебро-оловянного типа является присутствие в рудных телах минералов олова — станнина, варламовита, гидростанната, мушистонита и висмирновита. Кроме того, в рудах присутствуют касситерит и шеелит. Среди сульфидов арсенопирит, пирротин, марказит, халькопирит и пирит имеют более широкое распространение, чем галенит и сфалерит. В рудах находятся и минералы висмута — висмутин и самородный висмут, а также самородное золото. Основными минералами серебра являются пираргирит, андорит, фрейбергит, фрейеслебенит, полибазит и самородное серебро. Кристаллизация минералов протекала в пределах температур 430—100 °С.

Серебро-золотой формационный тип представлен убогосульфидными высоко серебристыми кварц-золоторудными жилами, содержащими пирит, пираргирит, фрейбергит и самородное золото. Основное количество «продуктивного» кварца в нём отложилось при температурах 300—160 °С и давлении 83—38 бар [3].

На месторождениях Алтынтопканского рудного поля главными рудными минералами являются галенит, сфалерит, пирит и халькопирит. Минералы серебра состоят из аргентита, полибазита, матильдита, айкинита, густавита, хейровскита, гессита и самородного серебра. Однако основное количество серебра находится в виде субмикронных включений или изоморфных примесей в рудных минералах. Продуктивная полиметаллическая минерализация на месторождениях Алтынтопканского рудного поля образовалась в диапазоне температур 280—200 °C и давлений 350—100 бар [4].

Литература

1. Файзиев А. Р. Большой Канимансур. Душанбе: Дониш, 2008. 416 с.

2. Павлова Г. Г. Серебро-сурьмяные месторождения Азии: геология, минеральный состав и генезис орудене-

ния. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2010. 36 с.

3. Моралёв Г. В. Минеральные ассоциации, зональность и условия формирования золото-серебряного месторождения Школьное (Канджольское рудное поле, Северный Таджикистан). Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М., 1993. 24 с.

4. Файзиев А. Р., Фозилов М. М. Температура минералообразования полиметаллических месторождений Северного Таджикистана // Термобарогеохимия эндогенных систем. Душанбе, 1998. С. 55–58.

Изучение природы катастрофных событий, записанных в торфе, по магнитным и микрозондовым данным

В. А. Цельмович¹, А. Ю. Куражковский¹, А. Ю. Казанский², А. А. Щетников³

 $^{1}\Gamma O$ «Борок» ИФЗ РАН, tselm@mail.ru

²МГУ, Москва ³ИЗК СО РАН, Иркутск

Исследование кернов торфяных отложений позволяет получать информацию о динамике экологических условий, имевших место в процессе торфонакопления [1, 2]. Образцы торфа могут сохранять информацию, как о циклических, так и кратковременных катастрофических событиях, оказывающих влияние на состояние экосистемы. Главными физическими факторами, влияющими на состояние экосистем, являются температура, увлажненность и продолжительность вегетационного периода. Под влиянием этих факторов происходит изменение физических свойств накапливающихся торфяных горизонтов. Измерение физических свойств образцов торфа, отобранных по мощности образовавшейся толщи, в ряде случаев позволяет проводить реконструкцию физических условий, в которых формировались исследуемые отложения. Надо отметить, что все реконструкции физических параметров, влияющих на экосистему, проводятся на основе косвенных измерений. Одним из приборно — измеряемых параметров, характеризующих условия торфонакопления, может служить намагниченность насыщения образцов торфа. Так, измерения намагниченности насыщения (Irs) и плотности (р) образцов торфа позволяют сделать заключение о соотношении органического и минерального вещества в этих образцах. На рис. 1 приведен пример изменений Irs образцов, отобранных по мощности (длине керна) торфяных голоценовых отложений. Эти отложения отбирались из осушенного калтуса (верхового болота) на дельте р. Селенги (Бурятия) близ станции Посольская, координаты 52° 0'32.29"С 106°22'21.08"В.). Изучено 306 образцов. Причиной возрастаний Irs является увеличение процентного содержания минерального вещества в образцах по сравнению с органическим веществом. Такая связь поведения Irs с количеством минерального вещества в образцах легко объяснима. Органическое вещество обладает относительно малой плотностью и в боль-



Рис. 1. Вариации намагниченности насыщения в керне торфяных отложений

шинстве случаев не имеет остаточной намагниченности. Обогащение образцов торфа минеральным измена веществом ведет к росту как Irs. Таким образом, динамика Irs, показанная на рис. 1, отражает изменения минералогического состава исследуемых торфяных горизонтов. Предположительно наличие минерального вещества в торфе, а также изменения его процентного содержания может быть связано с зодовым переносом. Достаточно догичным

ния его процентного содержания может быть связано с эоловым переносом. Достаточно логичным выглядит предположение о том, что аридизация климата и связанная с этим процессом интенсификация эолового переноса ведут к росту Irs. Таким образом, вариации Irs, показанные на рис. 1, могут свидетельствовать о климатических изменениях, происходивших в процессе торфонакопления. Кроме того, в нижней и верхней частях керна обнаружены повышенные значения Irs. В первом случае высокие значения Irs. свидетельствуют об изменении условий осадконакопления (от озерных к болотным). В верхней части колонки высокие значения Irs связаны с интенсификацией промышленных загрязнений, происходящих в настоящее время. Изменения Irs связаны с количеством и видом ферромагнитных зерен, присутствующих в торфяных отложениях.

Ранее была показана возможность микроскопической диагностики космической пыли в торфе [3]. Не исключена возможность диагностики в торфе пылевидных частиц и другого происхождения. Микроминералогический анализ, проведенный с помощью микроанализатора Tescan Vega 2, показал, что в зависимости от глубины залегания исследованных горизонтов меняется химический состав и форма минеральных частиц, обладающих



Рис. 2. Горизонт 27. a) шрейберзит; самородные: b) W; c) S, d) Bi: e) Fe; f)Ag; g) Ti; h) корунд (светлое) и наноалмазы (темные); i)Ag

остаточной намагниченностью. При этом минералы техногенного происхождения из верхних горизонтов имеют явные отличия по составу и форме от минералов естественного генезиса. Микросферы техногенного происхождения из горизонта 1 см множественны. Их особенностью является обилие алюмосиликатных частиц разнообразного состава несовершенной формы, часто с выделениями магнетита. В нижележащих горизонтах подобные частицы отсутствуют. Магнитные свойства нижних горизонтов связаны либо с наличием обломочных частиц титаномагнетитового и гемоильменитового рядов, либо определяется присутствием чистого железа, магнетитовых шариков, камасита, никеля. Например, в горизонте 27 см имел место всплеск значений Irs. Микрозондовый анализ, показал, что в этом горизонте минералогический состав значительно отличается от минералогического состава соседних горизонтов. Так, магнитные свойства соседних горизонтов определяются в основном наличием магнетитов, ильменитов, титаномагнетитов и маггемитов. Горизонт 27 см обогашен минералами. имеющими либо космическое, либо эксплозивно-вулканическое происхождение. В данном случае это магнетитовые шарики, камасит, самородные: Fe, W, Ti, S, Ag, Bi (рис. 2 a-i), корунд с частицами наноалмазов (рис. 2h, подтверждено катодолюминесцентными спектрами), и это не полный список. По результатам предварительной датировки ¹⁴С AMS это событие произошло ~795 калиброванных лет тому назад (в доиндустриальное время). В эоловых отложениях подобные минералы либо отсутствуют, либо встречаются в минимальных количествах. Таким образом, особенности минералогического состава горизонта 27 см свидетельствуют о кратковременном (катастрофическом) событии, произошедшим во время его накопления. Интересной особенностью обладают отложения горизонта 14 см. В этом горизонте обнаружено большое количества углеродистых микросфер размером 5—10 мкм. Подобные частицы в других горизонтах в таком количестве не обнаружены, природа их неизвестна.

Представленные первые результаты петромагнитного исследования керна торфяных отложений показали, что используемый нами метод позволяет получать информацию как о плавных, циклических, так и резких кратковременных воздействиях на исследуемую экосистему. Выделены и датированы первые слои, содержание частицыиндикаторы катастрофных явлений. Исследования с помощью микрозонда являются трудоемкими и не могут быть проведены для всех исследуемых горизонтов. В связи с этим при исследовании торфяных кернов нами используется сочетание петромагнитных и микрозондовых методов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 16-05-00703a, 15-05-01644a.

Литература

1. Лиштван И. И. Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. С. 304.

2. Денисенков В. П. Основы болотоведения. СПб.: С.-ПбГУ, 2000.

3. Цельмович В. А. Возможности микроскопической диагностики космической пыли в торфе. «Метеориты, астероиды, кометы». Материалы международной конференции «ЧЕБАРКУЛЬ 2015». ISBN 978-5-9905440-8-6. Челябинск: ТЕТА, С. 193–196.

К вопросу о происхождении гипсовых отложений Новоафонской пещеры

О. Я. Червяцова¹, С. С. Потапов², С. А. Садыков², Р. С. Дбар³

¹ФГБУ «Государственный заповедник «Шульган-Таш»; *kittary@yandex.ru* ²Институт минералогии УрО РАН; *s_almazov@74.ru* ³Институт экологии Академии наук Абхазии

Новоафонская пещера расположена на черноморском побережье Абхазии, в городе Новый Афон. Она заложена в нижнемеловых известняках хребта Аж-Амгва.

Впервые наличие гипса в пещере было отмечено З. К. Тинтилозовым [1]. Исходя из находок блоков мелкозернистого гипса в обвальных отложениях зала Грузинских спелеологов (современное название Махаджиров), он сделал вывод о существовании прослоев морских эвапоритов в статиграфическом разрезе нижнемеловых пород Нового Афона. Гипотеза о происхождении сульфатных отложений при взаимодействии термальных сероводородных вод с карбонатными породами была предложена В. Н. Дублянским в рамках теории гипогенного происхождения пещеры [2].



Рис. 1. Различные морфологические типы гипсовых отложений Новоафонской пещеры и изотопный состав серы в них (NAP-1-4, 7, 8: Зал Анакопия, западная стена; NAP-5: Грот Оленя; NAP-6: Кораллитовая галерея)



Рис. 2. Изотопный состав серы гипса Новоафонской пещеры, в сравнении с морскими сульфатами и гипсом пещер сернокислотного спелеогенеза (SAS)

Одним из наиболее информативных методов определения источника сульфатов является изучение изотопного состава серы. В сентябре 2015 г. нами была собрана коллекция образцов гипсовых отложений пещеры (рис. 1). Определение изотопного состава серы 8 проб проведено на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage производства фирмы Thermo Finigan, сопряжённом с элементным анализатором EA Flash1112 и интерфейсом ConFlo III. При измерениях использовался стандарт NBS-123. Погрешность анализа составляет 0.21 ‰ CDT.

Все образцы имеют лёгкий изотопный состав серы (δ^{34} S от —8.86 до —14.33 ‰) (рис. 2), что исключает эвапоритовую природу гипса (у морских сульфатов состав от δ^{34} S +10 до +35 ‰, а при переотложении фракционирование минимально, и идет в сторону обогащения тяжелым изотопом) [3]. Такой состав серы типичен для гипса пещер сернокислотного спелеогенеза (SAS — Sulfuric Acid Speleogenesis), образованных при окислении сероводородных вод или осадочных сульфидов.

Каверны, заполненные микрозернистым гипсом (образец НАП-1) (см. рис. 1) являются типичными формами для SAS-пещер — так называемыми «gypsum replacement pockets» [4]. На сернокислотную проработку указывают также корродированные остатки меловой фауны, обнаруженные внутри гипсовых отложений зала Анакопия. Тем самым, полученные данные согласуются с гипотезой В. Н. Дублянского [1] об участии сероводородных вод в генезисе пещеры. Легкий изотопный состав серы указывает на биогенное происхождение сероводорода.

Литература

1. Тинтилозов 3. К. Новоафонская пещерная система. Мецниереба, 1983. 151 с.

2. Дублянский В. Н. Гидротермокарстовые пещеры юга СССР // Пещеры: Межвузовский сборник научных трудов. Вып. 18. Пермь, 1981. С. 16—24.

3. Claypool G. E., Holser W. T., Kaplan I. R., Sakai H. and Zak I. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // Chem. Geol. 1980. N 28. P. 199–260.

4. Waele J. D., Audra Ph., Madonia G., Vattano M., Plan L., D'Angeli I. M., Bigot J. Y., Nobăcourt J. C. Sulfuric acid speleogenesis (SAS) close to the water table: Examples from southern France, Austria, and Sicily // Geomorphology. 2016. N253. P. 452–467.

Минералого-геохимические критерии оценки продуцентов и модель формирования золотоплатинометалльного оруденения железорудных месторождений-гигантов КМА (Центральная Россия)

Н. М. Чернышов

Воронежский государственный университет, Воронеж; petrology@mail.ru

Среди новых нетрадиционных источников благородных металлов особое значение приобретают уникальные по ресурсам и глобальные по степени распространения стратифицированные углеродистые толщи и железистые кварциты раннего палеопротерозоя, которые являются основными компонентами железисто-кремнисто-сланцевой формации и ассоциирующих с ними черных сланцев древних платформ и щитов всех континентов мира [1—4].

Наиболее высокие концентрации благородных металлов связаны с осадочными, терригенноосадочными и вулканогенно-осадочными породными ассоциациями курской и оскольской серий раннепротерозойских интракратонных складчатоглыбовых структур КМА, пространственно сопряженных с позднеархейскими зеленокаменными поясами (ЗП) — Белгородско-Михайловским коматиит-базальтовым (Михайловский рудный район) и Орловско-Тимским базальт-риолитовым (Старооскольский рудный район). Установлены характерные особенности золото-платиноносных структурно-формационных зон, в которых сосредоточены Лебединское и Стойленское месторождения Михайловского и Старооскольского рудных районов [2, 3].

Сопряженность с архейскими ЗП сказалась на особенностях типов и составе железистых кварцитов и ассоциирующих с ними пород, которые несмотря на многостадийность их формирования, в условиях меняющихся геодинамических режимов тектономагматической активизации, метаморфических преобразований сохранили основные признаки распределения в них платиноидов (соотношение тяжелых и легких — прежде всего Pd/Pt) в пределах месторождений как Михайловского (0.02—0.71), так и Старооскольского рудных районов (до 8.6 и более).



Комплекс структурно-вещественных признаков по закономерностям размещения, идентичности минерального состава, формам нахождения ЭПГ, Аи в железистых кварцитах и углеродистых сланцах (свыше 60 минералов, в том числе 30 благороднометалльносодержащих), близкие соотношения стабильных изотопов С, О, S и другим параметрам (в том числе числовым характеристикам по РТ-условиям образования силикатных и рудных минеральных парагенезисов) свидетельствуют о формировании различных типов, единой полигенной и полихронной благороднометалльной рудообразующей системы в условиях сопряженной длительной деятельности нескольких разнородных источников рудных элементов.

Литература

1. Додин Д. А., Золоев К. К., Коротеев В. А., Чернышов Н. М. Углеродсодержащие формации — новый крупный источник платиновых металлов XXI века. М.: ООО «Геоинформмарк», 2007. 130 с.

2. Чернышов Н. М. Платиноносные формации Курско-Воронежского региона (Центральная Россия). Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. 448 с.

3. Чернышов Н. М. Золото-платинометалльное оруденение черносланцевого типа Курско-Воронежского региона (Центральная Россия). // Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2007. 177 с.

4. Pasava J., Loukova-Ruskeeniemi K., Chernyshov N. M. Possible roles of organic carbon in the formation of PGE accumulations on the example of Proterozoic black shales from the. Czech Republic, Finland and Russia // IGCP 357 Workshop, Denver, US, October, 1996. Denver, 1996. P. 74–76.

Серебросодержащие минеральные фазы в палеозойских габбродолеритовых интрузивных комплексах Пай-Хоя

Р. И. Шайбеков

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; shaybekov@geo.komisc.ru

Интрузивные габбро-долеритовые образования Пай-Хоя представлены двумя комплексами палеозойского возраста — хенгурским (центральнопайхойским, позднедевонским, $v\beta D_3 h$) [5, 7] и оюским (средне-позднеордовикским?, $\gamma\beta O_{2-3} o$) [3], которые разделяются преимущественно по геохимическому составу пород [1, 2, 3].

Габбро-долеритовые тела оюского комплекса, расположены среди вмещающих черных кремнисто-глинистых и глинисто-кремнистых сланцев и представлены преимущественно мелко-среднекристаллическими (реже крупнокристаллическими) долеритами субщелочной серии и их порфиритовыми разностями. Мощность их варьирует от нескольких десятков до нескольких сотен метров и имеют протяженность от 100 м до 1,5-2 км. Хенгурский (центральнопайхойский) комплекс, разделяется на гравитационно-дифференцированные, кристаллизационно-дифференцированные и сложно дифференцированные интрузивные тела. Они располагаются среди глинистых и известково-глинистых отложений ордовика, реже силура и девона и представлены долеритами (от скрыто- до крупнокристаллических), габбродолеритами (в т. ч. оливинсодержащими, порфиритовыми, пегматоидными) и оливиновыми габброноритами известково-щелочной серии. Протяженность комплекса варьирует от первых десятков метров до 2 км (иногда десятки км), мощность составляет от первых метров до 250 м [1-4].

С габбро-долеритовыми телами описанных выше комплексов связаны пункты и проявления медно-никелевой минерализации, которые кроме, первично магматических рудных минералов, содержат и вторичную благороднометалльную минерализацию [4, 6], в том числе серебросодержащую.

Образцы габбро-долеритов с сульфидной минерализацией были отобраны автором в течение полевых сезонов 2004—2005 гг. (хенгурский и оюский комплексы, в рамках исследований ИГ Коми НЦ УрО РАН) и 2009 г. (хенгурский комплекс, в рамках ГДП-200 в составе геолого-поискового отряда ЗАО «Поляргео»). Исследование серебросодержащей минерализации проводилось в ИГ Коми НЦ УрО РАН с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMH с энергодисперсионной приставкой X-Max 50 mm фирмы Охford Instruments (аналитик С. С. Шевчук).

В результате исследований, в настоящее время, установлено, что серебросодержащие минеральные фазы представлены следующими разновидностями: самородное серебро, гессит, акантит, аргентокупроаурид, и сложный сульфид, близкий по составу к аргентопентландиту (последние три установлены на Пай-Хое впервые).

Наиболее распространенным, присутствующим во всех комплексах, минералом серебра является *акантит*, который, преимущественно, располагается среди породообразующих минералов, реже в виде сростков и включений в сульфидах (см. рисунок, а). Встречается в форме комковатых, изометричных, реже удлинено-вытянутых выделений размером от первых до 10 мкм, а также образует агрегаты размером до 20 мкм, состоящие из более мелких зерен, размеры не превышают 2—3 мкм.

Гессит установлен только на двух рудопроявлениях — Первом (описан на нем впервые, рисунок, б) и Савабейском, находящихся в пределах хенгурского комплекса. В первом случае, гессит установлен в виде изометричных микровключений в никелистом кобальтине размером до первых микрон. Во втором случае, теллурид серебра образует сростки со сфалеритом и теллуридом висмута и имеет размеры до 1—2 мкм.

Разновидность купроаурида, содержащая повышенные подержания серебра — *аргентокупроаурид* (Au = 53.71—63.69; Cu = 27.49—36.11; Ag = 7.45—8.5; при сумме 97.27—99.53 мас. %), представляет собой изометричные, комковатые выделения в трещинах и кавернах породообразующих (клинопироксене) и акцессорных минералов (титаните) и имеет размеры от первых до 10—15 мкм (см. рисунок, в).

Сложный сульфид, близкий по составу к аргентопентландиту, являющийся серебросодержащей разновидностью пентландита (см. рисунок, г), встречается лишь на рудопроявлении Первое в виде кристаллов неправильной удлиненно-вытянутой формы с соотношением сторон 2-2.5:1 и с максимально зафиксированными размерами 70×30 мкм в массе породообразующих минералов. Минерал имеет характерные признаки вторичных преобразований, имеет нестихометричный состав (Ag — 18.74, Fe — 5.04, Cu — 2.48, Ni — 30.15, S — 47.49, при сумме 102.9 мас. %), что связано прежде всего с выносом из его состава железа. В отчете [4] в пробе 3-19 с этого же проявления приводятся фотографии и формульные единицы, схожего по составу, минерала с включениями серебра, претерпевшего вторичные изменения. Авторами, к сожалению, не приводятся содержания и никак не охарактеризовываются, или описываются как смесь минералов. Вероятнее



Рис. 1. Серебросодержащая минерализация в рудах и породах хенгурского и оюского комплексов.

всего, такой состав аргентопентландита связан с процессами гипергенеза, проявившихся в локальных зонах рудопроявления, где уже при его дальнейшей деструкции образовались акантит и самородное серебро.

Самородное серебро встречается как среди породообразующих минералов, так и в виде микровключений в алтаите, халькопирите и аргентопентландите с размерами выделений в первые микроны.

Кроме вышеописанных минеральных фаз, встречается *алтаит с примесью серебра* в первые проценты (на рудопроявлении Первое является распространенным минералом свинца), а также серебро часто присутствует *в составе самородного золота*, иногда достигая 35 % (в среднем 10—15 %), в более значимых количествах (более 50 %) присутствует *в электруме* [4, 6].

Образование вторичных серебросодержащих минеральных фаз происходило на поздних этапах формирования комплексов. Так, акантит и самородное серебро являются типичными гипергенными минералами зоны окисления, образованными за счет замещения серебросодержащих рудных минералов, в том числе содержащихся в тонкорассеяном виде среди породообразующих минералов, что подтверждается результатами валовых химических анализов пород и руд, где содержания серебра варьируют от 0.011 до 1.85 г/т [6].

Работа выполнена при поддержке грантов фундаментальных научных исследований УрО РАН № 1518-5-46 «Минерагения севера Урала и Тимана в связи с закономерностями их геологического развития, основные эпохи рудообразования» и № 15-15-5-73 «Георесурсы арктических территорий Тимано-Уральского региона и перспективы их освоения».

Литература

1. Заборин О. В. Два интрузивных комплекса на Пай-Хое // Тезисы докладов пятой республиканской молодежной научной конференции, Сыктывкар, 1972. С. 213—214.

2. Заборин О. В. Основные магматические породы Центрального Пай-Хоя (Югорский полуостров). Автореферат дисс. канд. геол.-минер, наук, Л., 1975. 24 с.

3. Зархидзе Д. В., Журавлёв А. В., Старикова Е. В., и др. Отчет. «Геологическое доизучение масштаба 1:200 000 листов R-41-XX, XXI (Амдерминская площадь)». Сыктывкар, 2014. 1199 с. Коми ТГФ.

4. Зархидзе Д. В., Малых О. Н., Войтович З. Н., и др. Отчет. «Геологическое доизучение масштаба 1:200 000 листов R-41-XXVIII, XXIX (Карская площадь)». Нарьян-Мар, 2010. 1080 с. Коми ТГФ.

5. Шайбеков Р. И. Долеритовое тело (Сопча) Центрального Пай-Хоя и его датирование с использованием U-Pb метода (SHRIMP II) // Третья Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 2006. С. 246—248.

6. Шайбеков Р. И. Платиносульфидная минерализация в габбро-долеритах Пай-Хоя // Сыктывкар, 2013. 108 с.

7. Шкарубо С. И., Шишкин М. А., Маркина Н. В. и др. Создание комплекта Государственной геологической карты масштаба 1:1 000 000 листа R-41. Отчет о выполнении работ по Государственному контракту 03/03/ 12-7 ОАО МАГЭ, Мурманск, 2008. 654 с. Росгеолфонд.

Минералогические особенности гранитоидов Очетинского массива (Полярный Урал)

А.С.Шуйский

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; self88@yandex.ru

Очетинский массив расположен в истоках рек Очетывис и руч. Каньонный. Основной массив имеет размеры 2,5×1,8 км в широкой части и кроме того выделяется цепочка из трех мелких (до 800 м в поперечнике) субизометричных тел, вытянутая в субширотном направлении к северо-западу от основных выходов гранитоидов.

Выходы гранитов приурочены к развитию пород очетывисской свиты. Интрузия имеет хорошо выраженные горячие контакты — характерны пламевидные обособления гранитоидного вещества во вмещающих базальтоидах, наличие ксенолитов базальтов внутри гранитов, четко выраженная эндоконтактовая зона. Были выполнены определения возраста цирконов из субщелочных гранитов. На основании датировок единичных зёрен цирконов (U/Pb, Shrimp-II) возраст составляет 500±5 млн лет [1] и отвечает среднему —позднему кембрию.

Очетинский массив представлен микропегматитовыми, в меньшей степени аплитовидными гранитами. Средний минеральный состав: плагиоклаз (олигоклаз), кпш, кварц. Тёмноцветные минералы — слюда, амфибол, серицит. Акцессорные и рудные — эпидот, титанит, циркон, алланит, магнетит, рутил (некоторые составы темноцветных минералов приведены в таблице).

	7041_01	7041_01	7043_01	7043_01	7043_01	7043_01
Mac . 70	Mu	Mu	Amf	Amf	Ep	Ep
SiO ₂	46,52	47,53	62,77	57,91	36	36,61
TiO ₂	0,74	0,61	-	-	3,12	-
Al ₂ O ₃	24,3	24,5	1,21	4,62	18,06	22,21
FeO	8,42	9,12	14,24	15,24	15,67	12,12
MnO	-	-	0,7	0,73	-	-
MgO	1,32	1,15	12,76	12,06	-	-
CaO	-	-	10,16	9,44	22,51	22,5
Na ₂ O	-	-	0,48	2,11	-	-
K ₂ O	10,98	11,07	0,19	-	-	-
Сумма	92,28	93,98	102,51	102,11	95,36	93,44
_		форму.	льные коэффиі	циенты		
Si	3,342	3,358	8,368	7,976	2,97	3,02
Ti	0,04	0,032	-	-	0,19	0,00
AL(IV)	0,658	0,642	-	0,024	1,76	2,16
Al(VI)	1,399	1,398	0,558	0,726	-	-
Fe3+	-	-	0,494	-	0,90	0,80
Fe2+	0,506	0,539	1,094	1,755	0,18	0,03
Mn			0,079	0,085	0,00	0,00
Mg	0,141	0,121	2,536	2,476	-	-
Na	-	-	0,124	0,563	-	-
K	1,006	0,998	0,032	-	_	-
Ca	-	-	1,451	1,393	1,99	1,99

Химический состав минералов Очетинской интрузии

Исследовались шлифы на эпоксидной основе, исследования проводились в ИГ Коми НЦ УрО РАН на сканирующим электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMH с энерго-дисперсионной приставкой X-MAX Oxford instruments (оператор С. С. Шевчук).

Плагиоклаз образует вытянутые таблички, размеры до 0.2 мм, содержанием Na_2O от 10.62 до 12.51 мас. %, что соответствует альбиту и олигоклазу.

КПШ образует крупные таблички с размерами до 0.5 см в длину. Содержание K_2O от 16.48 % до 18.28 %.

Амфибол образует мелкие иголки и представлен актинолитом с магнезиальностью (X_{Mg} 46 — 52).

Слюда представлена вытянутыми чешуйками, плеохроирует от светло бежевого до светло зеленого, размеры до 0.1 мм. По химическому составу относится к мусковиту (Xmg = 21-22).

Клиноцоизит встречается в виде удлиненно призматических форм, бесцветный размером до 0.2 мм. Содержания клиноциозитого минала от

0.66 до 1. В некоторых клиноцоизитах в ядрах встречается алланит с Ce₂O₃(от 1.16 % до 10.65 %), Y₂O₃(от 2.71 % до 4.61 %), Nd₂O₃ (от 0.76 % до 3.69 %), La₂O₃ (от 1.5 % до 9 %).

Циркон образует мелкие вытянутые длиннопризматические кристаллы с размерами от 0.001 мм до 0.05 мм в длину. Содержание HfO₂ от 0.52 % до 2.07 %, Y_2O_3 до 9.28 %, ThO₂ до 15.17 % UO₃ от 0.86 % до 2.85 %.

Рудный минерал представлен магнетитом и рутилом с различными формами, расположен в основной массе, размеры от 0.01 мм до 0.05 мм.

Литература

1. Шишкин М. А., Шкарубо С. И., Молчанова Е. В., Маркина Н. В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Южно-Карская. Лист R-41 — Амдерма. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. 383 с.

Разновидности импактитов, апоугольных алмазов и сопутствующих углеродных фаз Карской астроблемы

Т. Г. Шумилова^{1, 2}, С. И. Исаенко¹, Н. С. Ковальчук¹, В. В. Уляшев¹, Б. А. Макеев¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shumilova@geo.komisc.ru* ²Research Faculty, Hawaii Institute of Geophysic & Planetology, University of Hawaii, USA; *tg_shumilova@mail.ru*

На территории России находятся три крупные астроблемы — Попигайская (100 км в диаметре), Пучеж-Катунская (80 км) и Карская (65 км), каждая из которых является в разной степени алмазоносной. Обычно считается, что алмаз в ходе импактного процесса образуется при твердофазном преобразовании графита, однако возможны и другие процессы, в том числе формирование алмаза путем ударного преобразования слабоупорядоченного углеродистого вещества типа угля, принципиальная возможность которого была доказана В. А. Езерским [1, 2]. Кроме необычных апоугольных алмазов В. А. Езерским было также описано и своеобразное высокобарное аморфное углеродное вещество, названное тогоритом. Однако, в то время не было достаточно высокоразрешающих методов, чтобы изучить фазовое состояние и свойства необычных природных материалов, да и фундаментальная наука об углероде еще не давала общих представлений об уникальном многообразии состояний углерода.

В результате проведенных нами полевых исследований и последующего изучения импактитов нами на территории южной части Карской астроблемы (Пай-Хой) на основе структурно-текстурных признаков, минералогического и петрохимического состава выделены, по меньшей мере, три разновидности зювитов, образовавшиеся по разному субстрату — преимущественно по песчаникам, алевролитам и силикатным магматическим породам; по преимущественно карбонатным породам и по преимущественно углистым породам и углям. Для проведения корректных петрохимических исследований нами разработана новая методика, включающая площадной микрозондовыый анализ элементного состава петрохимических компонентов с факторным анализом полученных данных. В ходе проведенных исследований на основе анализа остатков термохимического разложения импактитов нами установлено, что все указанные разновидности зювитов характеризуются алмазоносностью, существенно отличающейся от апографитовой.

Анализ импактной углеродной минерализации показал наличие апоугольных алмазов в виде сахаристых агрегатов белого цвета, серых и коричневых оттенков с разной степенью кристалличности. Согласно комплексным высокоразрешающим исследованиям карские импактные алмазы представляют собой микро- и нанопористые поликристаллические агрегаты и поликристаллические алмазы с большим количеством аморфной составляющей, параморфы по органическим остаткам [3]. Анализ апоугольных алмазов позволил установить целый ряд их типоморфных признаков в отличие от апографитовых, в частности — отсутствие или весьма слабое проявление текстуры, присутствие аморфной матрицы, идеоморфный характер нанокристаллитов и другие.

Сопутствующие апоугольным алмазам углеродные фазы представлены нанокристаллическим графитом, стеклоподобным и аморфным углеродом. Кроме того, выявлены импактные алмазы, покрытые стеклоподобным углеродом, которые, исходя из описания В. А. Езерского [2], соответствуют тогориту. Полученные данные позволяют свидетельствовать, что так называемый тогорит, который ранее предлагалось отнести к новой углеродной фазе, скорее всего, является срастанием импактного алмаза со стеклоподобным углеродом, которому алмазная составляющая придает и повышенную твердость, и более высокий удельный вес.

Особо следует отметить впервые обнаруженные в зювитах углеродсодержащие стекла, детальное исследование которых еще предстоит.

Таким образом, проведенные нами исследования позволили установить целый ряд типоморфных особенностей импактитов и апоугольных высокобарных продуктов Карской астроблемы, открывая новые перспективы в изучении данного уникального объекта.

Авторы выражают благодарность В. Л. Масайтису и М. С. Мащаку за научные консультации; С. С. Шевчуку, В. А. Радаеву, Е. М. Тропникову, М. Ф. Самотолковой за помощь в проведении аналитических работ. Исследования проведены в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия) при частичной финансовой поддержке Программы УрО РАН, проект № 15-18-5-43.

Литература

1. Езерский В. А. Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном преобразовании углей // Записки ВМО, 1986. Ч. 115. Вып. 1. С. 26—33. 2. *Езерский* В. А. Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактитах // *Метеоритика*, *1982*. В. 41. С. 134—140. 3. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Langenhorst F., Pollok K., Harris D., Makeev B. A., Ulyashev V. V. // Aftercoal diamonds: enigmatic type of impact diamonds (2016, submitted).

Микропримесные элементы в хромитах реститовых ультрамафитов

А. Н. Юричев

Томский государственный университет, Томск; juratur@sibmail. com

Проявления хромовых руд в Западном Саяне известны в пределах Калнинского и Агардагского ультрамафитовых массивов. Калнинский массив (площадь ~ 35 км²) расположен в Западно-Саянс-кой структурно-фациальной зоне и представлен тектоническим блоком, окаймленным серпентинитовым меланжем. Агардагский массив является одним из крупных в составе Южно-Тувинского пояса и структурно приурочен к Агардагской шовной зоне. Он представляет собой линзообразное тело (площадь ~ 70 км²), вытянутое в северо-восточном направлении согласно со складчатой структурой региона.

Оба массива сложены реститовыми породами дунит-гарцбургитового полосчатого комплекса, которые претерпели интенсивные пластические деформации и постоянно обнаруживают признаки метаморфических пород. Выявленные рудопроявления хромшпинелидов в них (линзовидные, полосчатые и шлировидные тела) приурочены в большинстве случаев к дунитах, в связи с чем данные породы представляют наибольший металлогенический интерес. Хромшпинелиды обоих объектов по химическому составу соответствуют преимущественно хромитам, в значительно меньшем количестве выявляются алюмохромиты, субферриалюмохромиты и субферрихромиты. Оценка химического состава хромшпинелидов с использованием экспериментальных данных и оливин-хромшпинелиевого геотермометра Дж. Фабри [2—3] позволили определить степень частичного плавления мантийного субстрата и температурный интервал формирования ультрамафитов исследуемых объектов: породы Калнинского массива формировались при значительной вариации степени частичного плавления мантийного источника (28—41 %) в диапазоне температур от 844 до 746 °C, а породы Агардагского массива — при 25—41 % и температурах от 825 до 646 °C.

Содержание микропримесных элементов в хромитовых рудах было выполнено в ЦКП «АЦ Геохимии природных систем» ТГУ (г. Томск) на квадрупольном ICP-MS спектрометре Agilent 7500. Для анализа предварительно подготавливались порошки, путем истирания сливных и густовкрапленных хромититов.

Полученные результаты показывают, что по содержанию легкоплавких платиноидов (Pd и Pt) (табл.), исследованные массивы характеризуются противоположными друг другу специализациями: Калнинский массив — платиновой специализацией минералов ЭПГ (Pt — до 0.06 г/т, Pd — до 0.02 г/т), Агардагский — палладиевой (Pd — до 0.03 г/т, Pt — до 0.004 г/т). Данный вывод, в част-

Образец	V	Mn	Со	Ni	Cu	Ru	Rh	Ir	Pd	Pt				
				Калнин	юкий мас	ссив								
k-7035	157,52	1137,32	155,63	957,23	60,44	0,016	Н.О.	Н.О.	0,010	0,026				
k-c-36/190	62,34	625,43	73,12	2030,95	48,83	0,054	н.о.	Н.О.	0,008	0,059				
k-7045/3	79,91	368,97	30,07	895,22	55,14	0,057	н.о.	н.о.	0,009	0,043				
k-7045/2	104,74	696,28	52,28	849,37	55,11	0,078	н.о.	Н.О.	0,008	0,021				
k-c-37/73.3	80,13	451,88	57,78	1653,81	16,31	0,021	н.о.	Н.О.	0,019	0,054				
	Агардагский массив													
1	273,73	532,50	71,32	957,64	9,40	0,172	0,019	0,006	0,027	0,002				
2	365,98	598,86	45,05	802,38	3,89	0,305	0,024	0,018	0,032	0,004				
3	303,81	720,90	66,83	687,76	5,36	0,290	0,029	0,011	0,023	0,003				
4	308,53	501,06	51,52	845,57	4,20	0,127	0,015	0,005	0,028	0,004				
5	269,71	615,15	102,56	1568,47	5,37	0,156	0,010	0,008	0,024	0,001				
6	259,39	605,66	92,30	1787,53	7,74	0,153	0,007	0,009	0,025	0,003				

...

Примечание. н.о. — элемент не определялся.

ности, для Агардагского массива, хорошо согласуется с исследованиями Л. В. Агафонова с соавторами [1], которые ранее отмечали крайне ограниченную встречаемость зерен платины (как самородной, так и в соединении) в составе последнего.

При этом также отмечено, что хромиты Калнинского массива отличаются от хромитов Агардагского массива заметно большими значениями примеси Си при меньших значениях V и Ru. Влияет ли наблюдаемая зависимость в содержании данных трех элементов (V, Cu, Ru) на соотношение примеси Pt и Pd, а, соответственно, и на тип специализации присутствующих среди хромитов легкоплавких платиноидов судить по двум массивам пока еще рано. Автор не исключает, что последующие исследования химизма хромитов из других реститовых ультрамафитовых объектов позволит использовать данную триаду в виде такого индикатора.

Учитывая в целом близкие параметры формирования исследованных массивов (степень частичного плавления мантийного субстрата, температурный интервал пластических метаморфических преобразований), очевидно, состав и специфика микропримесного набора элементов в хромитах каждого из этих объектов определяется генетическими особенностями их исходных мантийных субстратов.

Литература

1. Агафонов Л. В., Лхамсурэн Ж., Кужугет К. С., Ойдуп Ч. К. Платиноносность ультрамафит-мафитов Монголии и Тувы. Улаанбаатар: МГУНТ, 2005. 224 с.

2. Леснов Ф. П., Подлипский М. Ю. Геохимия акцессорных хромшпинелидов из пород Эргакского хромитоносного гипербазитового массива и условия его формирования (Западный Саян) // ДАН, 2008. Т. 422. № 5. С. 660–664.

3. Fabries J. Spinel-olivine Geotermometry in Peridotites from Ultramafic Complexes // Contrib. Miner. and Petrol., 1979. Vol. 69. № 4. P. 329–336.

9. Геоматериаловедение Рациональное использование минерального сырья

Вещественный состав и строение гидрогенных минеральных новообразований систем водоснабжения

И. В. Вологдина¹, Д. С. Покровский², Е. М. Дутова³, И. В. Радюк³

¹ТГУ, Томск; *ivv@ggf.tsu.ru* ²ТГАСУ, Томск; *dsp@sibmail.com* ³ТПУ, Томск; *dutova@tpu.ru; radyuk_ilya@mail.ru*

В технических системах водоснабжения, как и в природных условиях, вода, содержащая растворенные компоненты, реагирует на изменение термодинамических условий (температура, давление, газовый режим), изменяет свой химический состав, что приводит к выведению из раствора твердой минеральной фазы, образованию значительного количества осадков. Учет вещественного состава, структурных и минералогических особенностей, закономерностей и механизмов формирования осадков, с одной стороны, открывает перспективы повышения эффективности работы водозаборных сооружений и выбора адекватной стратегии борьбы с явлениями, ухудшающими условия их эксплуатации.

Для изучения процессов осадкообразования и анализа формирующихся минеральных новообразований было выбрано несколько водозаборов Томской области и Алтайского края, обладающих наиболее характерными гидрогеохимическими обстановками и условиями залегания подземных вод [1]. При отборе проб была поставлена задача — охватить основные этапы подготовки воды, поэтому образцы отбирались с осадков, образовавшихся на водоподъемном и водомерном оборудовании скважин, на зернистых фильтрах обезжелезивания и в отстойниках.

Осадки систем водоснабжения характеризуются нанометровой размерностью и плохой окри-

сталлизованностью, что существенно затрудняет их изучение с минералогических позиций. Для изучения состава и строения осадков был использован комплекс физико-химических методов исследований. Методом растровой микроскопии исследована морфология осадка, образовавшегося на поверхности зерен фильтрующей загрузки. В фильтрах обезжелезивания формируются оолиты (см. рисунок, а), имеющие концентрически-слоистое строение (рисунок, б). При большом увеличении можно различить элементы, формирующие колломорфно-глобулярную микроструктуру осадка (рисунок, в): округлые частицы (чешуйки) и микроагрегаты (глобулы), образующиеся за счет слипания чешуек. Размер глобул определяется в пределах 5-20 мкм.

Осадки систем водоснабжения представляют собой полиминеральную смесь, в составе которой преобладают оксиды и гидроксиды железа (ферригидрит, гетит, лепидокрокит, гематит) и марганца (бернессит, бузерит-I, вернадит), присутствуют карбонатная (кальцит, арагонит, родохрозит, сидерит), фосфатная и алюмосиликатная минеральная фазы. Формирующиеся минеральные новообразования помимо основных элементов выводят из раствора и элементы-примеси (Pb, Cu, Ba, Ni, Mo, Zr, Zn, Co, Sr). Установлена прямая связь между химическим и ми-



Осадки водозабора Томского Академгородка (фильтр № 7, проработавший 20 лет): а) оолиты, сформировавшиеся вокруг кварцевых зерен загрузки, б) поперечный разрез оолита, в центре — кварцевое зерно; в) микроструктура осадка. РЭМ-изображение в режиме SE

неральным составом осадков и химическим составом вод, эксплуатируемых водозаборов, выявлена изменчивость состава и строения осадках, формирующихся на разных этапах водоподготовки даже в условиях одного водозабора [2]. Минеральные новообразования в системах водоснабжения образуются в результате процессов хемогенного осаждения при участии биологического фактора [1].

Осадки систем водоснабжения обнаруживают сходство по составу и строению с такими природными объектами, как оолитовые железные руды Бакчарского рудопроявления [3] и железистые охры [4], в связи с чем, представляется важным дальнейшее детальное изучение минеральных новообразований.

Литература

1. Вологдина И. В., Дутова Е. М., Покровский Д. С., Покровский В. Д., Радюк И. В. Природно-техногенные минеральные новообразования на водозаборах Томской области //Вестник СПбГУ. Серия 7. Геология. География, 2015. № 3. С. 58—72.

2. Покровский Д. С. Минеральные новообразования на водозаборах Томской области / Д. С. Покровский, Е. М. Дутова, Г. М. Рогов, И. В. Вологдина, А. С. Тайлашев, Д. В. Лычагин. Томск: Изд-во НТЛ, 2002. 176 с.

3. Рудмин М. А., Мазуров А. К., Рубан А. С. Морфология и вещественный состав железных руд Бакчарского рудопроявления (Томская область). Фундаментальные исследования, 2014. № 11. С. 1323—1327.

4. Лютоев В. П., Лысюк А. Ю., Силаев В. И. Микро-нанометрические тайны природных пигментов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 9/1. С. 18—20.

Переработка окисленных медных руд как фактор развития и расширения минерально-сырьевой базы ЗАО «Михеевский ГОК»

Е. А. Горбатова, Е. А. Емельяненко ФГБОУ ВПО «МГТУ», Магнитогорск; *lena_gorbatova@mail.ru*

Челябинская область обладает значительными ресурсами медно-порфировых руд. По данному типу месторождений меди в области находится свыше половины запасов страны — около 2 млрд тонн, из них на медно-порфировые Михеевское и Томинское месторождения приходится почти 800 млн тонн. [1].

Михеевское молибден-медно-порфировое месторождение, расположенное в 20 км к северовостоку от города Карталы Варненского района Челябинской области, активно осваивается. Эксплуатационные запасы месторождения составляют около 400 млн тонн [1].

На месторождении выделены два штокообразных тела кварцевые диориты и плагиогранодиориты, прорвавшие палеозойский фундамент. Между интрузивными телами располагается дайковое поле с преобладанием гранитоидов. Верхняя часть палеозойского фундамента представлена корой выветривания каолин-гидрослюдистого типа [3].

По минеральному составу и строению руд на месторождении выделяются сульфидный (первичный и рыхлый) и окисленный технологические типы. Первичные сульфидные руды большей частью локализуются на периферии гранитоидных тел надинтрузивной части магматической системы, и, в меньшей степени, в дайковых телах верхней части рудно-магматической системы. Рыхлые сульфидные руды приурочены к основанию коры выветривания, а окисленные — непосредственно к коре. На окисленные руды приходится примерно 3 % (10.8 млн т) от общего баланса запасов месторождения. Главным промышленноценным компонентом является медь, а также в рудах присутствуют такие компоненты как золото, серебро, молибден и рений. Содержание меди в исследованных сульфидных рудах колеблется от 0.57 до 0.79 %, а в окисленных не превышает 0.35 %. Минералогический и рентгеноструктурный анализы показали, что сульфидные руды представлены на 49 % кварцем, 40 % силикатами (хлоритом, плагиоклазом, амфиболами, слюдами), 4 % кальцитом, 7 % рудными минералами (пиритом, халькопиритом, молибденитом). К второстепенным относятся — борнит, магнетит, сфалерит, галенит, пирротин, сфен, ильменит.

Окисленные руды, главным образом, сложены кварцем и слоистыми силикатами (каолином, хлоритом и слюдой). Рудные минералы составляют около 1 % и представлены малахитом, азуритом, гидрооксидами железа. В небольшом количестве встречаются ковеллин, тенорит и хризоколла. Сульфидная руда и небольшой процент окисленной поступают на первичную переработку. Основная часть окисленных руд складирована в отвалах.

Являясь крупным резервом сырья для извлечения рудных и промышленных минералов, окисленная руда одновременно представляет собой очаг локального загрязнения окружающей среды. Поэтому вовлечение в хозяйственный оборот этих руд позволит решить некоторые важные проблемы минерально-сырьевой базы предприятия и улучшить экологическую ситуацию. В частности, это обеспечит повышение производительности труда за счет рентабельной переработки уже добытого сырья, высвобождение занимаемых отвалами земель и их рекультивацию, ликвидацию источников загрязнения окружающей среды. Решающим фактором вовлечения в разработку этих руд должна стать экономическая целесообразность их разработки, которая возможна лишь при условии развития и промышленного использования передовых инновационных технологий переработки техногенных георесурсов. Поэтому исследование окисленных руд и представляет наибольший интерес в области расширения имеющейся минерально-сырьевой базы предприятия ЗАО «Михеевский ГОК».

Основным направлением исследований при разработке малоотходной, экологически щадящей технологии переработки окисленных руд Михеевского месторождения является изучение минералогических и технологических особенностей окисленной руды для принятия технического решения по разделению рудных и промышленных минералов. Изучение физико-механических свойств окисленной медной руды показало, что после доизвлечения рудных минералов оставшаяся минеральная масса может быть использована для создания новых видов материалов с высокими эксплуатационными, экономическими и эстетическими характеристиками.

Литература

1. Король Ю. А. Освоение медно-порфировых месторождений продлит медный век Урала до 100 лет [Электронный pecypc]: URL: http://www.acexpert.ru/archive/27-563/osvoenie-medno-porfirovih-mestorozhdeniy-prodlitm.html (дата обращения 07.10.15).

2. Серавкин И. Б. Металлогения Южного Урала и Центрального Казахстана / И. Б. Серавкин. Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. 284 с.

О результатах экспериментальных минералогических исследований через экспозиции геологического музея

Л. Р. Жданова

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; zhdanova@geo.komisc.ru

Для изучения аспектов природного минералогенезиса с привлечением методов экспериментального моделирования в Институте геологии Коми научного Центра Уральского отделения РАН в 70-х годах была создана лаборатория генетической и экспериментальной минералогии. Становление экспериментальных исследований в стенах Института было многоэтапным. В 1958 г. создается лаборатория минералогии, а в 1968 г. лаборатория физических методов исследования минералов. В 1971 г. организуется лаборатория генетической и экспериментальной минералогии (ЛабГиЭМ). В 1982 г. организуется отдел минералогии с двумя лабораториями: региональной и экспериментальной минералогии. Для решения, поставленных перед учеными задач, приобретался комплекс оборудования и технические средства. После первых же экспериментов, проведенных лабораторией генетической и экспериментальной минералогии, в геологическом музее института начали появляться экспонаты, которые являлись продуктом экспериментальной деятельности лаборатории. Первые монографические коллекции искусственных минералов, синтезированные в стенах Института геологии, в музее появились вначале 80-х гг. На данный момент коллекция синтетических минералов музея составляет более чем 200 единиц хранения.

На начальном этапе кристаллогенетических исследований, в ходе изучения закономерностей формирования флюоритовой минерализации был поставлен ряд экспериментов. Эксперименты затронули проблемы, касающихся условий растворимости, кристаллизации, регенерации флюорита в гидротермальных условиях и т. д. С этой целью был запущен экспериментальный комплекс для гидротермальных исследований процессов минералообразования. Массовый синтез кристаллов осуществлялся в автоклавах большого объема. Эксперимент был запущен 1 ноября 1971г., а 3 ноября получены первые искусственные кристаллы флюорита [2]. Образцы данного эксперимента демонстрируются в экспозиции музея.

Собрание Al-К-квасцов в музее состоят из десятка кристаллов. Эти экспонаты в музей были переданы после завершения исследований по теории и практике роста кристаллов из раствора. В результате этих исследований были установлены основные закономерности микроблочного роста из гетерогенных сред, регенерации стационарной формы на кристаллических затравках, взаимодействия растущих кристаллов с потоком газовых пузырей [4].

Далее в ЛабГиЭМ были внедрены в практику кристаллогенетических исследований голографические методы, позволившие моделировать и визуализировать процессы роста кристаллов в различных условиях [3]. После данных экспериментов в музей передан кристалл кальцита, выращенный методом температурного перепада в автоклаве.

В 80-е сотрудники отдела минералогии занимались комплексными минералогическими исследованиями флюоритовых руд региона. В фондах музея, собрание выращенных монокристаллов СаF₂составляет более 40 единиц хранения. Монокристаллы флюорита синтезированы стокбаргеровым методом в ЛОМО на заводе «Рубин» [5].

Результаты низкотемпературных экспериментов, ориентированные на область геологической физхимии, в музее занимают отдельную экспозицию. На данной экспозиции демонстрируются: коллекция искусственных силикагелей, образцы силифицированных материалов и т. д. Обьем коллекции — 80 ед. хр.

В рамках темы: «Научные основы поисков, оценки, технологического модифицирования и переработки природного минерального сырья для получения высококачественных монокристаллов, оптических стекол и ювелирных изделий» в лаборатории на расплавной установке синтезируются монокристаллы бромистого калия.

Синтез твердых растворов кристаллогидратов изоморфного ряда ксенотим-черновит осуществлялся в лаборатории разными способами. Ростовые эксперименты из раствора в расплаве проводились в платиновых тиглях в электропечах шахтного типа [1]. Результаты расплавного метода в виде монокристаллов ксенотима, черновита находятся в музее.

В 1988 г. в отделе минералогии организуется научно-техническая лаборатория кристаллотехнологии. Свою деятельность молодые ученые начали с попытки решения проблемы синтеза высокотемпературных сверхпроводников. В результате экспозиция музея пополнилась образцами купрата висмута, бария и купрата гадалония, бария.

К научной теме: «Влияние условий кристаллизации на морфологию и структуру кристаллов группы YBaCuO» в музей переданы образцы синтетических кристаллов высокотемпературной сверхпроводимости YBaCuO (123).

В 1985году получено новое оборудование: установки для выращивания кристаллов СГВК «Сапфир» и « Кристалл 401—Фианит». Образцы оксида циркония, демонстрируемые в музее, получены методом расплавной кристаллизации на установке «Кристалл 401 Фианит».

Научно-техническая лаборатория кристаллотехнологии в 1992 г. расформирована в связи с финансовыми затруднениями, оборудование законсервировано до лучших времен.

О работе лаборатории экспериментальной минералогии в настоящее время говорят, экспонаты, переданные в музей в последние годы. Это образцы опала, полученные методом гидролиза тетраэтоксисилана в этаноле при t 20 °C, образцы надмолекулярной матрицы кремнезема.

Литература

1. Зайнуллин Г. Г. Синтез и свойства искусственных кристаллов изоморфного ряда ксенотим—черновит. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Сыктывкар, 1997. С. 11.

2. Кунц А. Ф. Экспериментальное моделирование процессов формирования флюоритовых месторождений. Серия препринтов «Научные доклады», Коми филиал АН СССР, 1976, вып. 30. С. 52

3. Прямое наблюдение гидротермальных процессов в автоклавных системах. Петровский В. А., Щанов М. Ф., Ракин В. И. Серия препринтов сообщений «Новые научные методики». КФАН СССР, 1984, вып.13. С. 3—4.

4. Разработка и совершенствование способов выращивания кристаллов из раствора. В. А. Петровский, А. М. Асхабов. Серия препринтов сообщений «Научные разработки». КФАН СССР, 1977. С. 2.

5. Юшкин Н. П. Новый источник природного сырья для получения высококачественных оптических монокристаллов фтористого кальция. (Натурные экспонаты). Сыктывкар, 1977. С. 1.

Мировая практика разработки технологий добычи и транспортирования морских газогидратов

В. Д. Игнатьев

НТИМИ, Mocквa; vdignatiev@yahoo.com

Вслед за развитием технологий предотвращения и ликвидации газогидратных отложений в скважинном оборудовании и нефтепроводах, а также технологий бурения глубоководных морских скважин сквозь газогидратные отложения все более активно проводятся исследования по разработке экономически оправданных и экологически безопасных технологий добычи и транспортирования газогидратов из морских месторождений. В проведении подобных исследований заинтересованы не только страны, испытывающие острый дефицит традиционных источников углеводородов (Япония, Индия), но и США и Норвегия.

Одним из возможных способов добычи донных газогидратов является открытая добыча с помощью подводных автономных аппаратов (АНПА). На каждом аппарате установлены несколько прочных термоизолированных контейнеров, которые опускаются на вскрытую залежь с помощью тросовой системы. При опускании дно контейнера раскрывается, а торцы вертикальных стенок разогреваются термоэлементами до температуры достаточной для плавления льда в зоне контакта. Под действием собственного веса и плавления льда контейнер заходит в толщу залежи, после чего дно закрывается и контейнер поднимается на АНПА. По заполнении всех контейнеров они подключаются к системе управления микроклиматом, поддерживающей внутри контейнеров температуру около −2 °С и давление не менее 1.2 МПа. Это необходимо во избежание фазового перехода «газогидрат — вода+газ», что чревато аварийной ситуацией.

Энергия для движения АНПА к перевалочному пункту отбирается путем разложения примерно 10—15 % объема добываемого газогидрата. На начальном этапе механическое выделение метана обеспечивает давление, достаточное для работы электрических генераторов кислорода и других устройств. Непосредственно движение обеспечивается энергией окисления метана в топливных элементах кислородом, добываемым из морской воды. Электродвигатели экономного хода позволяют с минимальными затратами обеспечить перемещение АНПА под водой и подо льдом при любой степени волнения моря. Проводятся исследования по технической осуществимости и экономической целесообразности транспортировки природного газа, добываемого из глубоководных морских месторождений, в форме гранулированных кристаллогидратов. Сотрудники Норвежского университета науки и технологий (г. Трондхейм) совместно с Aker Engineering и рядом других компаний проводили подобные исследования в 1996—2008 гг. В настоящее время работа в данном направлении активно проводится японскими компаниями, в частности, специалистами Mitsui Engineering & Shipbuilding.

В основании способа транспортировки природного газа морских месторождений в виде газогидратных гранул лежит явление так называемой самоконсервации газогидратов. Эффект самоконсервации проявляет себя в очень медленной, по сравнению с предсказаниями термодинамических расчетов, скорости эндотермической диссоциации газогидратов при небольшом давлении в области температур от 0 °С до минус 33 °С. Механизм самоконсервации газогидратов изучен еще недостаточно, но, по-видимому, обусловлен формированием слоя (пленки) льда, препятствующего дальнейшему истечению газа. Согласно результатам ряда исследований это явление обусловлено несколькими факторами, производными от давления и температуры: микроструктура ледяной корки, количество и тип дефектов в структуре льда, скорость оплавления льда. Комбинация этих факторов может привести к эффекту «ледяного экрана», когда даже очень тонкая пленка (несколько микрон) создает эффективный диффузионный барьер для молекул газа, освободившихся из газогидрата.

По мнению японских специалистов, способ перемещения газа в виде гранулированных газогидратов имеет преимущество перед трубопроводным транспортом, в особенности для условий малотоннажной добычи и малых или средних расстояний, соответствующих обычному расположению газогидратных месторождений на континентальном склоне на глубине 400—2000 м. К преимуществам данного способа относится также более высокая пожарная безопасность транспортирования, по сравнению с перевозками сжиженного или сжатого газа и нефти.

Инновационный потенциал минералогического геоматериаловедения

О.Б.Котова

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kotova@geo.komisc.ru

Академик Н. П. Юшкин отмечал, что инновационные исследования занимают значительное место в минералогическом материаловедении научном направлении о природе, свойствах, технологическом поведении, изменении и разрушении геоматериалов в процессе технического функционирования [1, 2]. Это обусловлено быстрыми темпами развития индустрии и растущими потребностями производителей и потребителей в условиях острой конкуренции со стороны технологий и альтернативных материалов. Как при возрастающих потребностях в минеральном сырье, ужесточении требований к его качеству при исходных бедных и труднообогатимых рудах минеральносырьевой базы основных стран-поставщиков обеспечить потребность индустрии?

Чтобы решить эту проблему, комиссия Евросоюза предлагает усовершенствовать политику переработки минералов, разрабатывать продукты, требующие меньше сырья, и поощрять исследования по поиску заменителей (http://www.inopressa.ru/article/ 17Jun2010/nytimes/eu.html). В 2014 году в Йоханнесбурге (ЮАР) проходил съезд Международной минералогической ассоциации (IMA). Наибольший интерес вызвал доклад, в котором в качестве источника металлов предлагается современная продукция (ноутбуки, айпады, айфоны и т. д.) как альтернатива бедному минеральному сырью со сложной обогатимостью. Научное направление: Mineral processing. Таким образом, достаточно серьезно говорится о двух направлениях разработки технологий переработки: природного и техногенного сырья.

Высокий уровень современных экспериментальных технологий дает возможность получить практически любой синтетический материал, но всегда актуален вопрос о приоритетности (целесообразности) использования природного минерального сырья или материалов на синтетической основе. Производство экономичных и высокоэффективных материалов чрезвычайно важно для устойчивого развития нашего общества. Устойчивость также связана с переработкой и утилизацией различных видов отходов. Функциональные материалы могут обеспечить новые инженерные решения, способные оптимизировать применение и энергетические затраты технологий, минимизировать их негативные побочные эффекты, снизить издержки производств.

Приоритетность минералогических исследований в геотехнологичеких изысканиях определяется возрождением интереса к фундаментальным понятиям — минерал как носитель химических элементов и полезных свойств, но на новом прогностическом (познавательном) уровне высоких инструментальных технологий и развития эксперимента в процессах рудоподготовки и обогащения полезных ископаемых [3].

При современных тенденциях к вовлечению в переработку бедных и труднообогатимых руд (тонкозернистыми со сложными срастаниями минералов, цементными и коррозионными структурами) инновационная составляющая технологий освоения таких руд должна доминировать. Несмотря на прогресс в инструментальной и обогатительной технике, инновационные разработки не поспевают за потребностями индустрии и ухудшением минерально-сырьевой базы. Глубокое изучение вещественного состава и типоморфных особенностей руд дополняются достижениями в области кристаллохимии и физики минералов. Кристаллохимия позволяет на структурном уровне проследить взаимосвязь между закономерностями строения кристаллической решетки минералов и их свойствами и выбрать наиболее оптимальные из этих свойств для решения конкретных технических задач. Появление наноразмерных объектов и фемтосекундных процессов стимулировало развитие физики поверхности минералов, а результаты быстро находят применение в инновационных разработках утилизации природного и техногенного сырья.

Следует особо отметить методы направленного изменения состава, структуры и свойств минералов путём различного рода воздействий (радиационного облучения, термического обжига, акустических и др. полей) с целью расширения ассортимента новых материалов, повышения извлечения полезных компонентов при обогащении и сортности концентратов, а также улучшения их вскрытия при металлургическом переделе. Самым главным практическим приложением таких изысканий — вовлечение исходного некондиционного минерального сырья и продуктов переработки в технологические процессы. Значительный вклад в инновационные разработки вносит экспериментальное моделирование структурных преобразований геоматериалов в процессе технологического модифицирования, а также синтез ценных минералов (аналогов природным, но с контролируемым составом) для эффективного использования полученных материалов в наукоемких технологиях современной индустрии.

Работа выполнена при поддержке проекта 15-11-5-33 программ УрО РАН.

Литература

1. Перспективные геотехнологии // Отв. редактор Н. П. Юшкин. Спб.: Наука, 2010. 376 с.

 Юшкин Н. П. Геоматериалы, минералогическое геоматериаловедение, ресурсные и технологические проблемы // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 7— 8.

3. Юшкин Н. П. Минералогические критерии технологической оценки природного (и техногенного) сырья для получения искусственных минералов // Технологическая минералогия главнейших типов месторождений. Л.: Наука, 1987. С. 9—14.

Влияние добавки галита на фазовый состав продуктов термообработки доломитов

Л. Ю. Назарова, Ю. И. Рябков

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

Важной и актуальной задачей ученых и технологов является комплексное и эффективное использование минерального сырья. Изучая потенциал карбонатных осадочных пород — доломитов, целесообразно рассматривать ряд полезных продуктов, которые могут быть получены в результате различной степени переработки доломитового сырья: от компонентов строительных материалов заполнителя дорожных покрытий, стеновых материалов, щебня, до основы для производства строительных смесей, магнезиальных вяжущих, доломитового кирпича и другой продукции с высокой долей добавленной стоимости. На территории Республики Коми имеется ряд месторождений доломитов — Чинья-Ворыкское, Пузлинское, Воркутинское, др. Частично они удовлетворяют потребности строительной индустрии региона, но особые перспективы мы связываем с глубокой комплексной переработкой доломитового сырья.

Доломит CaMg(CO₃)₂ как породообразующий минерал класса карбонатов пригоден для производства: каустического доломита, доломитового цемента и доломитовой извести [1]. В связи с этим нами был изучен процесс фазообразования в результате термической обработки различных доломитов для выработки схемы производства доломитовых вяжущих в зависимости от условий обжига сырья и количества модифицирующей добавки. Были проведены исследования образцов Пузлинского (обр.15071) и Чинья-Ворыкского доломитов (обр.15051), химический состав которых представлен в таблице 1.

Исследуемые образцы, по данным рентгенофазового анализа, содержат около 100 % фазы доломита (обр.15051), а в образце Пузлинского доломита (обр.15071) присутствуют следовые количества (не более 1 %) фаз кварца и кальцита. Незначительно уширенные рефлексы ослабленной интенсивности, обусловленные присутствием изоморфных примесей в кристаллической решетке и в основном избытком катионов кальция над магнием сверх нормального стехиометрического мольного соотношения 1:1, свидетельствуют о принадлежности данных образцов к хемогенному генетическому типу [2].

Известно, что в результате обжига природного доломита идет процесс декарбонации и при температуре 750—850 °С получается каустический доломит (MgO+CaCO₃), обладающий вяжущими свойствами. Выбор определенного температурного интервала и введение модифицирующей добавки [3] может в определенной степени активизировать процесс декарбонации карбоната магния. Начиная с 1960 года разработчики начали считать, что термообработку следует осуществлять в две стадии [4] для повышения прочностных свойств каусти-

Таблица 1

Химический состав представительной пробы доломита, мас. % (по данным рентгено-флуоресцентного анализа, аналитик С. Т. Неверов, лаборатория химии минерального сырья, ИГ Коми НЦ УрО РАН)

Образец	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	SO ₃	SrO
15071	56,65	25,88	10,09	1,47	0,16	4,16	0,08	1,24	0,23	0,03
15051	70,83	28,12	0,49	0,36	0,13	0,08	-	-	_	-

Образец	Количество	Фазы, мас. %										
Образец	добавки NaCl	$CaMg(CO_3)_2$	MgO	CaCO ₃	SiO ₂	CaO						
	0%	95	-	3	2	-						
15071 (Пузла)	1%	-	16	83	1	-						
	5%	-	16	79	1	4						
15051	0%	96	-	4	-	-						
(Чинья-	1%	80	5	15	-	-						
Ворык)	20%	75	-	11	-	+15 %NaCl						

Фазовый состав доломитов и продуктов его термообработки при 650 °C

ческого доломита (MgO+CaCO₃), который образуется при температурах 700—800 °C.

В результате термографического анализа нами были определены температурные интервалы двух стадий диссоциации доломита — 650 °C, 730 °С и 800°С. Для снижения температуры обжига с целью получения каустического доломита была использована добавка хлористого натрия (галита, Сереговское месторождение) в количестве 1 и 5 % к доломиту Пузлинского месторождения (обр. 15071), 1 и 20 % к Чинья-Ворыкскому доломиту и осуществлен поэтапный процесс термообработки образца 15051. Содержание в исходной смеси 20 % галита при температуре обжига 650 °С не влияет на декарбонацию доломита, а увеличение температуры обжига до 700-800 °С и добавка 20 % галита приводит к декарбонации кальцита и образованию доломитовой извести (MgO+CaO). В таблице 2 представлены данные РФА для продуктов переработки доломитов при температуре 650°С.

Таким образом, экспериментальное исследование процесса термической обработки природного доломита и зависимость фазового состава продуктов термообработки от температуры и количества добавки галита положено в основу разработки технологической схемы получения каустического доломита для производства магнезиальных вяжущих или строительных смесей на основе доломитового и галитового сырья.

Литература

1. Белоусов М. В., Колесникова М. П., Шопперт Н. В., Никоненко Е. А., Ракипов Д. Ф. О возможности комплексного использования доломитов Бойцовского месторождения // Технические науки: традиции и инновации: материалы междунар. заоч. науч. конф. (г. Челябинск, январь 2012 г.). / Под общ. ред. Г. Д. Ахметовой. Челябинск: Два комсомольца, 2012 г. С.101—105.

2. SU 1130782 «Способ определения генетической группы доломита». Н. Т. Мандрикова, Г. Н. Перозио. Опубл. 23.12.1984.

3. Носов А. В. Магнезиальное вяжущее из доломитов и материалы на его основе // Диссер. ... кандидата технич. наук, спец.05.23.05 — строительные материалы и изделия, Белгород, 2014.

4. SU 125751 Способ повышения прочности каустического доломита. И. З. Вальдштейнас, А. И. Ласис. Опубл. в №2 1960 г. «Бюллетень изобретений».

Особенности использования математического аппарата в практике минералогических исследований

Б. И. Пирогов, И. Г. Быстров

ФГБУ «ВИМС», Москва; bysivg@gmail.com

Математический аппарат давно зарекомендовал себя как незаменимый инструмент для решения основных задач научных и производственных исследований в геологии. Одно из ведущих мест при анализе, обработке и представление пространственно-распределенной информации с помощью математических методов занимает геостатистика. Эта технология позволяет установить принципиальные особенности залегания руд месторождений с учетом их химического состава, что способствует вовлечению в промышленное освоение месторождений в короткие сроки и с минимальными затратами.

Однако в определенной «погоне» за минимизацией затрат и «упрощением» представлений о структуре месторождения, исследователи упускают из виду, принципиальную взаимосвязь химического состава руд с онтогеническими изменениями в физико-химическом состоянии минералогенетической системы. Пренебрежение этим принципом, являющимся одним из определяющих как при геолого-технологическом картировании месторождений, так и при минералого-технологическом исследовании руд, может привести к получению результатов, не отвечающих действительности.

Построение моделей чрезвычайно важно и актуально, но должно опираться не на валовый химический состав руд, а на глубокие комплексные минералого-аналитические исследования минерального сырья на основе онтогенического подхода. При этом важно определить не только абсолютные значения важнейших параметров руд, но и взаимосвязи между ними, зачастую «скрытые» за относительными значениями или устоявшимися в исследовательской среде принципами. Только установление отношений между определенными физическими, физико-химическими, химическими, пространственными и временными переменными позволит согласовать принципы онтогенического подхода и поиска технологических решений для вовлечения в промышленный оборот новых труднообогатимых руд и нетрадиционных видов сырья. Существенную помощь в этом может оказать статистическая обработка аналитических данных.

В качестве объекта статистического анализа могут быть использованы любые установленные свойства изученных минералов и руд (физические параметры, химический состав и др.). Определяющим является последовательность математической обработки с соблюдением иерархии по уровням минералогенетической системы: индивид (кристалл, зерно, частица) — агрегат (микроагрегат) — минеральная ассоциация (взаимоотношения и саморегулирование рудной и нерудной составляющей) — руда (рудное тело) — месторождение (зональность).

Так, для принципиального решения вопросов, касающихся генетических и минералого-технологических особенностей руд Пудожгорского месторождения (Республика Карелия) нами были установлены взаимосвязи между отдельными компонентами, в первую очередь химическими элементами, слагающими минеральные индивиды, агрегаты, и руды в целом. Для выявления этих связей нами была проведена обработка методами математической статистики (корреляционный, факторный и др. анализы) данных об элементном составе Пудожгорского интрузива в сравнении с данными о химическом составе магнетита (титаномагнетита), являющегося главным промышленноважным минералом руд месторождения. Результаты проведенных исследований отображены в работе [1]. Благодаря им было доказано, что определяющее влияние на минералого-технологические особенности Ti-V-содержащих железных руд магматического генезисах, оказывают взаимоотношения титаномагнетита и нерудных минералов в различных ассоциациях, существенную роль, в развитии которых играет самоорганизация системы «минерал-среда».

Особенности химического состава руд и пород Ковдорского месторождения (Мурманская область), охарактеризованные с помощью факторного анализа, позволили убедиться в достоверности разделения руд на сорта и разновидности по коэффициенту неоднородности магнетита и модулю карбонатности, что подтвердило правильность принципов, положенных в основу геолого-технологического картирования комплексных руд месторождения [2]. Факторный анализ широко применяется при минералого-технологическом картировании «ВИМСом» ниобий-редкоземельных руд месторождения Чуктукон (Красноярский край) и др.

Использование различных методов математической геологии и минералогии на разных уровнях исследования вещества помогает составить более полную картину условий образования и эволюции вещества. Это позволяет дать прогнозную оценку минералого-технологических особенностей руд. Однако не следует забывать, что достоверность полученных статистических результатов может быть обеспечена лишь при комплексном минералого-аналитическом изучении вещества, основанном на онтогеническом подходе.

Литература

1. Быстров И. Г., Пирогов Б. И., Якушина О. А. Морфоструктурные и конституционные особенности титаномагнетита железных руд Пудожгорского месторождения // Геология рудных месторождений, 2015. Т. 57. № 6. С. 546—572.

2. Пирогов Б. И. Поротов Г. С., Холошин И. В., Тарасенко В. Н. Технологическая минералогия железных руд. Ленинград: Наука, 1988. 304 с.

Особенности статистических характеристик результатов измерений с постоянной суммой в минералогии и геохимии

Ю. А. Ткачев, Т. И. Иванова

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

Результаты анализа состава горных пород и минералов выражаются в долях, процентах, промилях и ограничены постоянной величиной, соответственно, единицей, сотней, тысячей, или искусственно приводятся к ним. Это накладывает отпечаток на статистические характеристики результатов анализов и измерений. Они особенно существенны в геологии из-за многокомпонентности материала, широкого диапазона содержаний компонентов (от «следов» до 100 %) и значительных их средних квадратических отклонений от пробы к пробе.

Первая проблема в этой области была сформулирована Ф. Чейзом [3, 4, 5] около ста лет назад и заключается в неизбежном появлении так называемой ложной отрицательной корреляции между результатами анализов компонентов, в том числе и тогда, когда эти компоненты ни в физическом, ни в геохимическом и ни в каком другом смысле не являются антогонистами. Этой проблеме посвящено огромное число работ геологов и профессиональных математиков [2, 4, 5, 6 и др.]. В результате было установлено, что избавиться от феномена ложной корреляции в общем случае невозможно. Существуют лишь два частных случая, когда это возможно, выраженные двумя терминами Вистелиуса-Сарманова [1, 7].

Рассмотрим другую проблему, ещё не затронутую исследователями: не являются ли функция распределения результатов анализов в математически замкнутой системе искаженными по сравнению с теми, которые наблюдались бы в незамкнутой системе, соответствующей данной замкнутой. Доказано, что каждую незамкнутую систему пересчетом на 100 % можно единственным образом превратить в замкнутую. Обратная задача теоретически неразрешима, но имеется возможность получить приближенное решение методом проб и ошибок, применив компьютерное моделирование целого ряда незамкнутых систем.

Была замоделирована незамкнутая трехкомпонентная система, все три компонента которой распределены по гауссовскому (нормальному) закону. Один компонент был замоделирован с малым содержанием, другой — с умеренным содержанием, третий — с очень большим содержанием. Средние квадратические отклонения были приняты приблизительно прямо пропорционально средним (см. табл. 1). После пересчета системы в замкнутую оказалось, что содержание компонента с малым средним стало правоасимметричным, весьма похожим на логнормальное, компонент с умеренным содержанием, но меньшим чем 50 %, также получил правоасимметричное распределение, но не столь выраженное. Третий компонент получил хорошо выраженное левоасимметричное распределение (см. табл. 2)

Таким образом установлено, что содержание малых элементов распределены по близкому к логнормальному закону, не потому, что существует

Таблица 1

Variation

	Компоненты										
Тип данных	I	Fe	C	^C a	Ti						
	среднее	скво	среднее скво	скво	среднее	скво					
Исходные (х)	80.30	19.55	17.50	5.49	1.97	0.87					
Процентные (у)	79.88	6.37	18.05	6.06	2.06	1.08					

Таблица 2

Частоты встречаемости в сопоставимых интервалах компонентов до и после пересчета на проценты (2000 «про	об »)
---	--------------

<i>Fe</i> до	1	1	10	39	84	197	322	417	398	269	154	66	29	12	1
<i>Fe</i> после	1	0	0	0	0	0	1	3	7	45	159	492	837	383	72
<i>Са</i> до	6	19	42	83	151	258	322	331	290	216	141	77	42	15	7
Са после	31	197	614	695	309	111	32	6	3	1	0	0	0	0	1
Ti до	43	73	88	133	159	191	234	209	225	200	149	119	91	49	36
Ті после	263	642	648	317	96	19	10	3	1	0	0	0	0	0	1

особый механизм их концентрации, а потому, что это является математическим артефактом замкнутой (процентной) системы. Компоненты, составляющие основную часть «пробы», распределены противоположным образом, зеркально малым элементам, что также является неизбежным артефактом. Распределение компонентов с содержаниями, близкими к 50 %, остаются симметричными, как показала другая серия моделирований.

Литература

1. Сарманов О. В., Вистелиус А. Б. О корреляции процентных величин. Доклады АН СССР, 1958, Т. 126. С. 22—25.

2. Ткачев Ю. А. Проблема процентных величин в минералогии, петрографии и геохимии. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 27 с.

3. Chayes F. Ratio correlation in petrography // J. Geol. 1949. 67. P. 239–254.

4. Chayes F. Effect of a single nonzero open covariance on the simple closure test, in Geostatistics // NewYork: PlemimPress, 1970. P. 11–22.

5. Chayes F., Kruskal W. An approximate statistical test for correlations between proportions // Jour. Geol., 1966. V. 74. No. 5, pt 2. P. 692–702.

6. Davroch J. N. Null correlation for proportions//Jour. Math. Geol. 1969. V. I. No. 2. P. 221–227.

7. Sarmanov O. V., Viistelius A. B. On the correlation between percentage values: major component correlation in ferromagnesium micas// Jour. Geol., 1961. N. 69. No. 2. P. 145–153.

Авторский указатель

	Α		Велигжанин А. А.		111
Абрамова В. Д.		204	Вергасова Л. П.		36, 67
Акимов В. В.		183	Викулова Л. П.		120
Аксенов С. М.		64, 96	Вирт Р.		46
Алексеев В. И.		107	Вовк А. П.		246
Амосова О. Е.		131	Возняк Д. К.		101, 221
Ананьева Л. Г.		102	Войтеховский Ю. Л.		9, 10, 12
Андреичева Л. Н.		19	Вологдина И.В.		275
Аникин Л. П.		36, 67			
Анисимова Г. С.		22		Γ	
Антоновская Т. В.		216, 217	Галеев А. А.		149
Антошкина А. И.		23	Гартвич Ю. Г.		185
Арсентьев К. Ю.		183	Главатских С. П.		174
Артамонов В. П.		77	Глазовская Л. И.		222
Артеменко Г. В.		246	Глухов Ю. В.		32
Астахова И.С.		219	Голубев Е. А.		131, 138
Астахова Ю. М.		28	Голубева И. И.		34, 225
Асхабов А. М.		117	Горбатова Е. А.		276
			Горелова Л. А.		93
	Б		Горностаева Т. А.		115
Бабич Ю. В.		185			
Бакакин В. В.		89, 90, 199		Л	
Баранов В. А.		25	Ланышикова И. И.		223
Бахмутов В. Г.		246	Лбар Р. С.		262
Баневич Н. В.		245	Лвойникова З. П.		70
Безносов П. А.		152	Ленисова Ю. В.		35
Бейсеев А. А.		133	Леревесникова А. А.		135
Бейсеев А. О.		133	Лойникова О. А.		139
Бейсеев О. Б.		133	Локина Т. Н		30
Бейсеева Г О		133	Лрожжина Н А		30
Белых Л В		194	Лружинин С. В		208
Бобров В А		148 155	Дубинчук В Т		61_63
Богуш А А		110, 155	Дубинтук D. 1. Лулкин Б. Н		115 194
Боева Н. М.		26 119	Лутова Е М		275
Бонларев А А		168	дугова 2. нн.		2,0
Бортников Н. С.		119		Е	
Бочаров С. Н		84	Евлокимов Ф А	1	140
Брусницын А И		27	Ендокимон Ф. И.		276
Бугаева А.Ю		115 194	Emejibilienko E. A.		270
Бульбак Т А		46		ж	
Буравская М. Н.		19	Жангуров Е В	213	225
Бурдельная Н. С.		135 136 176	Жланова П Р		223
Бурцев И Н		234	$\mathbf{X}_{\mathbf{Z}}$		26 119
Бучко И В		241 242	Жиличева О М		20, 117
Бушнев Л Д		135 136 154 176	$\mathbf{W}_{\mathbf{V}\mathbf{D}\mathbf{P}\mathbf{R}\mathbf{P}\mathbf{R}\mathbf{A}} \mathbf{B}$		142
Быстров И Г		28 44 76 282			142
Быстрова А А		20, 44, 70, 202			11)
		20		3	
	B		Зайцева Л В	J	26
Валяева О В	2	137	Зарубина Е. С		96
Варламов Л А		30 32 79 205 257	Зарубина К Е		187
Вартанян М А		30	Зенина К С		107 776
Васильев Б А		67	Зимин С П		106
Велягин А А		118	Зыкин Н Н		75
		110	JDIMIII 11, 11,		15

	и				101
Иваницкий В П	¥1	104	Левашова Е. Д.		101
Иваницкии Б. П.		206	Леонова Г. А.		140, 155
Иванова Л. А.		200	Люновал. Б. Пиуникевиц F. Г		147, 170, 174
Игнатова М В		201	Логвинова А М		46
Игнатьев В Л		27	Поухина И В		115 194
Игнатьев Г В		279	Лоухина И. В. Лысюк А. Ю		105 151
Инкина Н С		143	Лысюк Г. Н		105, 151
Исаенко С. И	30	2 51 138 178 270	Лыюров С. В		154
Hedeliko C. H.	52	2, 51, 150, 170, 270	Лютоев В. П.		105.234
	K				100,201
Казанский А. Ю.		260		Μ	
Калинин Е. П.		237	Майдль Т. В.		152, 223
Камашев Д. В.		117	Майорова Т. П.		34, 65
Капитанова В. А.		257	Макеев А. Б.		47, 105
Каримов И. А.		256	Макеев Б. А.		32, 36, 154, 270
Карманов Н. С.		202	Малышева С. Ю.		136
Карпов Г. А.		36, 67	Мальков Б. А.		48, 235, 237
Касаткин А. В.		94	Мальцев А. Е.		148, 155
Каткова В. И.		145	Мамонтов А. И.		196
Кидяров Б. И.		186, 187	Марин Ю. Б.		14
Кириллина И. А.		204	Маркова Г. А.		13
Кирсанова С. В.		39	Мартиросян О. В.		168, 239
Киселев Г. П.		208	Матвиенко Е. Н.		125
Киселев М. М.		39	Мачевариани М. М.		107
Киселёва Д. В.		168	Машина Е. В.		157
Кнотько А. В.		125	Медведев В. Я.		206
Коваленкер В. А.		127	Мельников А. В.		241, 242
Ковальчук Н. С.		228, 270	Мирошниченко Л. В.		155
Козырева И. В.		41	Митюшева Т. П.		145
Коноваленко С. И.		43, 226	Мишаков И. В.		118
Кононов О. В.		90	Мостовая Т. В.		172
Копейкин В. А.		188	Мохов А. В.		115
Коровкин М. В.		102	Мочалов А. Г.		243
Коротченкова О. В.		70, 81	Мудровская Н. В.		108
Косяков В. И.		202			
Котельникова Е. Н.		146		Н	
Котова О. Б.		280	Назарова Л. Ю.		281
Кочева Л. С.		13	Намазбаев Ш. Н.		256
Кравченко Т. А.		190	Наумко И. М.		245, 246
Красоткина А. О.		47	Ненахова Е. В.		247
Кривовичев С. В.		92, 93	Ненашева С. Н.		190
Кривоконева Г. К.		44	Нестола Ф.		94
Кривошапкин П. В.		118	Никулова Н. Ю.		51
Кривошапкина Е. Ф.		118	Новиков В. М.		119
Кружалин С. В.		251		_	
Крючкова Л. Ю.		51, 84		0	
Кряжев А. А.		192	Ожогин Д. О.		120
Кузнецов С. К.		230	Ожогина Е. Г.		121
Кузьмин И. А.		231	Онищенко С. А.		50
Кузьмина Л. Ю.		149, 174	Оносов Д. В.		70
кульчицкая А. А.		101, 104	Оносова Е. Ф.		252
куприянова И. И.		45	Орлова Н. И.		120
куражковский А. Ю.		260	Орлова І. В.		249
	Л			п	
Лебедева М. П.		225	Пальчик Н. А.		77

287
Панкова Ю. А.	93	Солотчин П. А.		77
Пермякова Н. А.	195	Солотчина Э. П.		77
Перовский И.А.	122	Сорока Е. И.		170
Петраков А. П.	196	Старикова Е. В.		27
Петровский В. А.	67, 158, 172, 231	Старцева О. М.		194
Пирогов Б. И.	282	Степеншиков Л. Г.		97
Пискунова Н. Н.	51, 122, 157, 197	Стеценко Е. О		223
Поваренных М.Ю	125	Стриха В Е		241 242
Погребной В Т	250	Сухарев А. Е.		158
Позднякова Н Н	54	Сыцева Н А		195 239
Покровский Л. С	275			1)5,25)
Поцомарара Н И	273		т	
Попомарсьа П. И.	125 160		1	204
	155, 100	Тагиров Б. Г.		204
$\Pi O \Pi O B D. A.$	57 04 2(2			240
$\Pi OTAHOB C. C.$	57, 94, 202	Ткачевю. А.		284
Пошиоаев В. В.	160	Томашев А. В.		45
Притчин М. Е.	1/0	Іомиленко А. А.		46
Прокофьев В. Ю.	61,63	Тонкачеев Д. Е.		204
		Топчиева О. М.		172
	Р	Третьякова Л. И.		109
Радюк И. В.	275	Тропников Е. М.		168
Ракин В. И.	59, 60	Трофимов Н. Д.		204
Раков Л. Т.	61, 63	Трубкин Н. В.		127
Раменская М. Е.	161	Туресебеков А. Х.		256
Расцветаева Р. К.	64, 96	Тэйлор Л. А.		46
Рождествина В. И.	108			
Розенберг К. А.	64		\mathbf{y}	
Рудаков Р. Е.	45	Удоратина О. В.		79, 257
Рябинкин С. В.	167	Уляшев В. В.		111, 270
Рябинкина Н. Н.	23			,
Рябков Ю. И.	281		Φ	
Рябова А. С.	149, 174	Файзиев А. Р.		259
		Файзиев Ф А		259
	С	Фатов А. С.		195
Савельев С. О	84	Фелосеев Г. С		158
Салыков С. А.	57 262	Фельле А В		235
	30	Филиппов В Н		10 32 115
Самольалова О. л.	160	Φ duppen A A		19, 52, 115
Сапдула А. В.	96	Φηρορ Λ. Λ.		57
	246		v	
Caxho D. J.	240	Vapan A (D	Λ	160
CBUIUB C. A.	03	$Aa30BA. \Psi.$		100
	80, 100, 201			102
Сереткин Ю. В.	89, 199, 201	Хачатурян Н. Х.		225
Сивцов А. В.	139	Ходоревская Л. И.		205
Силаев В. И.	36, 67, 152, 158, 168	Ходоровский А. Я.		221
Симакова Ю. С.	68	Хозяинов М. С.		140
Синякова Е. Ф.	202			
Скублов С. Г.	47, 101		Ц	
Слепченко С. М.	168	Цельмович В. А.		260
Слукин А. Д.	26			
Сметанников А. Ф.	70, 252		Ч	
Смолева И.В.	152, 168	Чайковский И. И.		81
Соболев Н. В.	46	Чареев Д. А.		204
Соболева С. В.	119	Червяцова О. Я.		57, 94, 149, 174, 262
Сокерин М. Ю.	73	Чернышов Н. М.		265
Сокерина Н. В.	75, 197	Чистякова Н. И.		44
Соколов С. В.	76	Чуканов Н. В.		96

	ш			С	
Шайбеков Р. И.		266	Chemale Jr. Farid		213
Шанина С. Н.		70, 131, 168, 176			
Шарафутдинов У. З.		256		D	
Шарипов Х. Т.		256	Dantas Elton		213
Шаулиева Н. Т.		133			
Швецова И.В.		41, 48, 237		Ι	
Шевчук С. С.		32, 48, 70, 79, 237	Ivo Dussin		213
Шмакова А. М.		34			
Шуйский А. С.		268		K	
Шумилова Т. Г.		206, 270	Kristiansen Roy		96
Шушков Д. А.		115	Kulikova Ksenia		213
			Kusnetsov Nikolay		213
	Щ				
Щекина Т. И.		222		Μ	
Щетников А. А.		260	Martins Maximiliano		213
	ю			0	
	Ю	02 271	Quairaga Cláuaia	Q	212
Юутацар П. П.		03, 271	Quelloga Olaucia		213
Юхтанов п. п.	σ	15		S	
	Л		Suchay Sargay	3	213
Фанкова Ю И		127	Sychev Sergey		215
		208			
		208			
		121 140			
Янсон С В		121, 140			
		125			

Содержание

1. История, философия и методология минералогии

Николай Павлович Юшкин в Записках Минералогического общества <i>Ю. Б. Марин</i>	9
Дискуссионные вопросы минералогии <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	10
Задача Роме-де-Лиля <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	11
Имя выпуклого полиэдра Ю. Л. Войтеховский	12
Флюорит Болгарии. Из истории советско-болгарского научного сотрудничества (1980—90 гг.) Г. А. Маркова, Л. С. Кочева	14
Новые данные о профессоре И. А. Преображенском (1878—1956): поиски и находки П. П. Юхтанов	15

2. Генетическая минералогия. Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. Генетико-информационная минералогия

Использование типоморфных особенностей и минального состава гранатов для расчленения	
и корреляции средненеоплеистоценовых тиллов Л. Н. Андреичева, М. Н. Буравская, В. Н. Филиппов)
Сульфостаннаты меди, железа и селениды серебра в рудах Широкинского рудно-россыпного узла (Восточная Якутия) Г. С. Анисимова	2
Минеральные индикаторы газофлюидных проявлений в нижневизейской терригенной толще на севере Урала А. И. Антошкина, Н. Н. Рябинкина	;
Структурирование минералов и пород <i>В. А. Баранов</i>	;
Влияние дисперсности оксидов и гидроксидов Al на образование минеральных ассоциаций в корах выветривания и осадочных бокситах <i>Н. М. Боева, А. Д. Слукин, Е. А. Жегалло, Л. В. Зайцева</i>	ĵ
Минералогия марганценосных метаосадков севера Урала А. И. Брусницын, Е. В. Старикова, М. В. Игнатова	,
Эволюция изменения пирохлоров Томторского массива А. А. Быстрова, Ю. М. Астахова, И. Г. Быстров	,
Интернет-инструмент минералогов: информационно-вычислительная система по кристаллографии и кристаллохимии минералов WWW-MINCRYST Д. А. Варламов, Т. Н. Докина, Н. А. Дрожжина, О. Л. Самохвалова)
Генетико-информативная значимость хромшпинелидов Среднекыввожского золотоносного россыпепроявления (Средний Тиман) Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, Д. А. Варламов, С. С. Шевчук, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко	2
Редкоземельные минералы в черных сланцах Среднего Тимана И. И. Голубева, Т. П. Майорова, А. М. Шмакова	ŀ
Циркон — природный геотермометр Ю. В. Денисова	;

Минералы из пеплов и эксгаляционных конденсатов алмазопродуктивных извержений вулканов ключевской группы на Камчатке Г. А. Карпов, В. И. Силаев, Л. П. Аникин, Л. П. Вергасова, Б. А. Макеев	36
Синтез карбоната кальция со структурой арагонита химическим методом М. М. Киселев, М. А. Вартанян, С. В. Кирсанова, А. А. Фирер	39
Марганцовистый хлоритоид как отражение гидротермально-метасоматических процессов И. В. Козырева, И. В. Швецова	41
Специализация гранитных пегматитов Индэртинского поля Монгольского Алтая в свете свойственных им акцессорных минералов <i>С. И. Коноваленко</i>	43
Гипергенные изменения ильменита: псевдорутилизация и лейкоксенизация Г. К. Кривоконева, Н. И. Чистякова, И. Г. Быстров	44
Типоморфизм минералов редкометалльных месторождений для генетических и поисково-оценочных работ И. И. Куприянова, А. В. Томашев, Р. Е. Рудаков	45
Роль процессов субдукции в образовании алмазов перидотитового парагенезиса из кимберлитов Якутии А. М. Логвинова, Р. Вирт, А. А. Томиленко, Т. А. Бульбак, Л. А. Тэйлор, Н. В. Соболев	46
U-Pb-возраст и геохимические особенности циркона Пижемского титанового месторождения (Средний Тиман) А. Б. Макеев, С. Г. Скублов, А. О. Красоткина, О. М. Жиличева	47
Импактные алмазы в аллювии рек Северного и Среднего Урала Б. А. Мальков, И. В. Швецова, С. С. Шевчук	48
Ильваит в рудах Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) <i>С. А. Онищенко</i>	50
Наноморфология зерен пирита из туфогравелитов хр. Сабля Н. Н. Пискунова, Н. Ю. Никулова, Л. Ю. Крючкова, С. И. Исаенко	51
Внутреннее строение самородного золота Берентальского рудного поля (Яно-Колымский золотоносный пояс) <i>Н. Н. Позднякова</i>	54
К онтогеническому анализу структур минеральных агрегатов В. А. Попов	55
Изотопия серы сульфатных минералов пещер Урала С. С. Потапов, О. Я. Червяцова, С. А. Садыков	57
Динамическая форма кристаллов минералов. Свободный рост В. И. Ракин	59
Динамическая форма кристаллов минералов. Высокопараметрическая горная порода <i>В. И. Ракин</i>	60
Связь изоморфизма с динамической рекристаллизацией кварца Л. Т. Раков, В. Ю. Прокофьев, В. Т. Дубинчук	61
Влияние гидротермальных растворов на неоднородности кварца Л. Т. Раков, В. Ю. Прокофьев, В. Т. Дубинчук	63
Особенности состава и структуры модулярного высоконатриевого и низкожелезистого эвдиалита из Ловозерского щелочного массива К. А. Розенберг, Р. К. Расцветаева, С. М. Аксенов	64
Специфика элементного состава пиритов и вмещающих пород Горного Крыма К. М. Седаева, С. А. Светов, Т. П. Майорова	65
Углеродный парагенезис в эруптивных пеплово-газовых продуктах извержения камчатских вулканов В. И. Силаев, Е. А. Васильев, Г. А. Карпов, Л. П. Аникин, В. А. Петровский, Л. П. Вергасова	67

Особенности глауконита Лоптюгского месторождения горючих сланцев Ю. С. Симакова	3
О внеземной природе частиц железо-никель-хромового состава в соляных породах Верхнекамского месторождения 4 Ф. Сметанников, О. В. Коротивикова, Л. В. Оносов, С. Н. Шанина, З. П. Леойникова, С. С. Шевнук 700)
Л. Ф. Сокерин	, 3
Результаты исследований флюидных включений в жильном кальците продуктивных отложений Астраханского газоконденсатного месторождения <i>Н. В. Сокерина, Н. Н. Зыкин</i>	5
Титаномагнетит из перовскитовых руд месторождения Африканда (Кольский п-ов) С. В. Соколов, И. Г. Быстров	5
Структурный типоморфизм низкотемпературных природных карбонатов кальцит-доломитового ряда Э. П. Солотчина, П. А. Солотчин, Н. А. Пальчик, В. П. Артамонов	7
Особенности химического состава цирконов из рудной зоны Кулэмшор (Приполярный Урал) О. В. Удоратина, Д. А. Варламов, С. С. Шевчук)
Новообразованные гидроксиды алюминия и гидрослюды Верхнекамского месторождения И. И. Чайковский, О. В. Коротченкова	l
Структурные преобразования хромшпинелидов под воздействием тектоники <i>А. Н. Юричев</i>	3
Особенности распределения изоморфных компонентов в смешанных кристаллах АДП-КДП С. Н. Бочаров, Л. Ю. Крючкова, С. О. Савельев	1

3. Минералогическая кристаллография и кристаллогенезис

Эволюция кристаллической структуры природного шабазита при сжатии в проникающей среде В. В. Бакакин, Ю. В. Сереткин	39
Кононовит NaMg(SO ₄)F и аналоги: кристаллогенетический анализ в аспекте катионных подрешеток <i>В. В. Бакакин, О. В. Кононов</i>)0
Кристаллохимическое разнообразие минералов меди: новые подходы и новые находки С. В. Кривовичев)2
Размерность, структурная и химическая сложность кристаллических структур минералов и синтетичес ких соединений тройной системы CaO—B ₂ O ₃ —H ₂ O <i>Ю. А. Панкова, Л. А. Горелова, С. В. Кривовичев</i>	-)3
О находке лансфордита и расшифровке его структуры С. С. Потапов, О. Я. Червяцова, А. В. Касаткин, Ф. Нестола)4
Особенности структуры железодефицитного гидроксилсодержащего представителя группы гадолинита <i>P. К. Расцветаева, Е. С. Зарубина, А. В. Сапегина,</i> <i>H. В. Чуканов, С. М. Аксанов, Roy Kristiansan</i>	1)6
П. Б. Тукинов, С. М. Аксенов, Коу Кланален	,0 97

4. Конституция и свойства минералов. Физика минералов

Первичные включения обогащенного REE силикатного расплава в цирконе Азовского	
Zr-REE-месторождения (Украинский щит)	
Д. К. Возняк, С. Г. Скублов, Е. В. Левашова, А. А. Кульчицкая	101
Определение глинистых минералов в составе	
пород-коллекторов методом инфракрасной спектроскопии	
Ву Конг Ханг, М. В. Коровкин, Л. Г. Ананьева	102

Влияние облучения на сорбцию азота турмалином А. А. Кульчицкая, В. П. Иваницкий	104
Минеральные формы железа в титановых рудах Пижемского месторождения (Средний Тиман) по данным мессбауэровской спектроскопии и ЭПР В. П. Лютоев, А. Б. Макеев, А. Ю. Лысюк	105
Рамановская спектроскопия как метод оценки степени кристалличности циркона <i>М. М. Мачевариани, В. И. Алексеев</i>	107
Микроспектроскопия комбинационного рассеяния света куперита В. И. Рождествина, Н. В. Мудровская	108
Примесно-дефектные центры и включения в алмазах как свидетельства космогенно-импактно-метаморфогенно-метасоматической истории их генезиса Л. И. Третьякова	109
Фазовое разнообразие углеродного вещества в Карской импактной структуре по данным синхротронных исследований В. В. Vaguag, 4, 4, Вазиссидации	111
D. D. УЛЯШЕВ, А. А. DEЛИЕЖИНИН	111

5. Микронанодисперсное состояние минерального вещества Наноминералогия

Формирование микроструктуры керамического композита	
Се-1 ZP/La _{0,85} Y _{0,15} Al ₁₁ O ₁₈ /Al ₂ O ₃ А. Ю. Бугаева, И. В. Лоухина, В. Н. Филиппов, Д. А. Шушков, Б. Н. Дудкин	115
Алмаз и сажа в импактных стёклах кратера Жаманшин <i>Т. А. Горностаева, А. В. Мохов</i>	115
Кинетические особенности роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема Д. В. Камашев, А. М. Асхабов	117
Получение углерод-керамических асимметричных мембран и изучение их свойств Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин, А. А. Ведягин, И. В. Мишаков	118
Биогенный наномагнетит в железистых кварцитах КМА В. М. Новиков, Н. С. Бортников, Н. М. Боева, А. П. Жухлистов, Е. А. Жегалло, С. В. Соболева	119
Микронанопарагенезисы в пирите золотосульфидных руд сухоложского типа Д. О. Ожогин, Н. И. Орлова, Л. П. Викулова	120
Специфика методики изучения тонкодисперсных комплексных руд редких и редкоземельных металлов <i>Е. Г. Ожогина, О. А. Якушина</i>	121
Наноразмерные морфологические характеристики синтетических кристаллов натисита и паранатисита (по данным атомно-силовой микроскопии) <i>Н. Н. Пискунова, И. А. Перовский</i>	122
Новое о фрустумационном внутреннем строении благородных опалов как супертонкозернистых горных пород (агрегатов наноминералов) <i>М. Ю. Поваренных, Е. Н. Матвиенко, С. В. Янсон, А. В. Кнотько</i>	125
Микронанодисперсное состояние кристаллов молибденита из Быстринского Cu-Au-скарново-порфирового месторождения (Восточное Забайкалье) <i>H. B. Трубкин, B. A. Коваленкер, Ю. И. Языкова</i>	127
 Биоминералогия и биоминеральные взаимодействия Органические минералы и минералоиды 	

Применение дискриминантного анализа для группирования углеродистых веществ	
по аминокислотному составу	
О. Е. Амосова, Е. А. Голубев, С. Н. Шанина 1	131

Роль природных органических минералов и органоминеральных соединений в получении комбинированных лекарственных форм медицинского, ветеринарного и биоэкозащитного назначения и перспективы использования их для создания и развития фарминдустрии на минеральной основе Республики Казахстан	
О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, А. А. Бейсеев, Г. О. Бейсеева, Н. Т. Шаулиева	133
Термическое разложение керогена доманиковых отложений Тимано-Печорского осадочного бассейна Н.С.Булдельная, А. А. Леревесникова, Л. А. Бушнев, Б. С. Пономаренко	135
Органическое вещество фаменских отложений р. Изъяёль по данным ИК-спектроскопии	120
Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, С. Ю. Малышева	130
О. В. Валяева	137
Спектроскопия КР природных высокометаморфизованных углеродистых веществ: сравнение антраксолитов и шунгитов	
Е. А. Голубев, С. И. Исаенко	138
О биогенной природе Ca-U ⁺⁴ -фосфата нингиоита О. А. Дойникова, А. В. Сивцов	139
Биолиты: морфология и органоприверженность кальцинатов Ф. А. Евдокимов, О. А. Якушина, М. С. Хозяинов	140
Распределение стронция в биоапатите конодонтовых элементов	142
Первые находки фосфоритов в ассельско-сакмарских отложениях Косью-Роговской впадины <i>Н. С. Инкина</i>	143
Наноструктура биогенного кальцита в гирогонитах харовых водорослей В. И. Каткова, Т. П. Митюшева	145
Систематика и кристаллохимия органических минералов и их синтетических аналогов <i>Е. Н. Котельникова</i>	146
Образование биогенного карбоната в озерных отложениях юга Западной Сибири Г. А. Леонова, А. Е. Мальцев, В. А. Бобров	148
Пещерный жемчуг и проблема его образования Л. В. Леонова, А. А. Галеев, О. Я. Червяцова, Л. Ю. Кузьмина, А. С. Рябова	149
Бактериальные железосодержащие фазы железомарганцевых конкреций Мирового океана Г. Н. Лысюк, А. Ю. Лысюк	151
Результаты минералого-геохимических исследований остатков позвоночных и необычная микроминерализация из девонских карбонатных отложений на Южном Тимане <i>Т. В. Майдль, П. А. Безносов, И. В. Смолева, В. И. Силаев</i>	152
Минералогические особенности фораминифер Pseudolamarckina spp. из сланценосных отложений с. Городище (Ульяновская обл., РФ) Б. А. Макеев, С. В. Лыюров, Д. А. Бушнев	154
Роль сульфатредуцирующих бактерий в аутигенном минералообразовании на примере голоценового разреза сапропеля оз. Котокель <i>А. Е. Мальиев, Л. В. Мирошниченко, Г. А. Леонова, В. А. Бобров, А. А. Богуш</i>	155
Структурная организация черных пигментных холелитов Е. В. Машина, Н. Н. Пискунова	157
Твердые битумы из базальтов Северной Хакассии В. А. Петровский, Г. С. Федосеев, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев	158
Ратовкиты в среднекаменноугольных отложениях р. Илыч (Северный Урал) Е. С. Пономаренко, А. Н. Сандула, В. В. Пошибаев	160
Биоминеральные взаимодействия и гомологии, сопряжённые плотнейшие упаковки	
М. Е. Раменская	161

2	O	5
7	9	J

Преувеличение роли содержания азота в генерации углефикационных флюидов С. В. Рябинкин	167
Древнейший в Евразии гомо сапиенс: минералого-геохимические свойства как источник палеоантропологической, палеонтологической и палеоэкологической информации В. И. Силаев, С. М. Слепченко, А. А. Бондарев, И. В. Смолева, Д. В. Киселёва, С. Н. Шанина, О. В. Мартиросян, Е. М. Тропников, А. Ф. Хазов	168
Значение морфологических признаков при идентификации замещенных минеральных водорослевых остатков <i>Е. И. Сорока, Л. В. Леонова, М. Е. Притчин</i>	170
Геологическое строение мутновского геотермального района, Южная Камчатка О. М. Топчиева, Т. В. Мостовая, В. А. Петровский	172
Субаквальные сталактитоиды из подземного озера пещеры Шульган-Таш (Южный Урал) О. Я. Червяцова, Л. В. Леонова, С. П. Главатских, Л. Ю. Кузьмина, А. С. Рябова	174
Аминокислоты доманиковых сланцев С. Н. Шанина, Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная	176
Особенности определения остаточных напряжений в алмазе по КР-спектрам включений углеродного вещества <i>С. И. Исаенко</i>	178
7. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования	
Изменение фазового и структурно-химического состояния компонентов синтетической породы (СП) в гидротермальных условиях В. В. Акимов, К. Ю. Арсентьев	183
О распределении интерстиционного азота в синтетических алмазах, полученных методом температурного градиента (система Fe-Ni-C) Ю. В. Бабич, Ю. Г. Гартвич	185
Взаимосвязь «плавкость — твердость — теплопроводность» в оксидных кристаллах и минералах <i>Б. И. Кидяров</i>	186
Влияние перегрева, материала контейнера и минеральных затравок на кинетику нуклеации в водных растворах нитрита калия <i>Б. И. Кидяров, К. Е. Зарубина</i>	187
Стандартная свободная энергия Гиббса (Д _г G°298,15К Дж/моль) ионов бария в водном растворе В. А. Копейкин	188
Новые фазы — показатели условий образования норильских Cu-Ni-руд <i>Т. А. Кравченко, С. Н. Ненашева</i>	190
Фазовый переход жидкость — кристалл в растворе KNO ₃ <i>А. А. Кряжев</i>	192
Синтез слоистого силиката магния в присутствии производного хлорина е ₆ с фрагментом диэтиленгликоля И. В. Лоухина, А. Ю. Бугаева, О. М. Старцева, Б. Н. Дудкин, Д. В. Белых	194
Изучение поведения марганца и редкоземельных элементов при гидрометаллургической переработке комплексных ниобий-редкоземельных руд <i>Н. А. Пермякова, Н. А. Сычева, Е. Г. Лихникевич, А. С. Фатов</i>	195
Высокоразрешающие рентгеновские исследования пористых слоёв Pb _{1-x} Sn _x Se <i>А. П. Петраков, А. И. Мамонтов, С. П. Зимин</i>	196
Реконструкция природных кристаллогенетических процессов на примере изучения полостей газово-жидких включений в кварце (по данным ACM)	107
И. П. Пискулова, П. В. Сокерина Кристаллическая структура клиноптилолита и его К-замещенной формы	19/
10. Б. Серенкип, Б. Б. Бикикип	199

Структурная эволюция клиноптилолита при высоком давлении Ю. В. Сереткин	201
Экспериментальное моделирование примесной зональности при фракционной кристаллизации Cu-Fe-S (Pt, Pd, Au, Ag, Sn, Bi, As, Te, Sb) расплава <i>Е. Ф. Синякова, В. И. Косяков, Н. С. Карманов</i>	202
«Невидимое» золото и элементы платиновой группы в сфалерите, гриноките и ковеллине: изучение синтетических кристаллов методами РСМА, ЛА-ИСП-МС и рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения Д. Е. Тонкачеев, Н. Д. Трофимов, Д. А. Чареев, В. Д. Абрамова, Б. Р. Тагиров, И. А. Кириалина	204
Флюиды NaCl-KCl-H ₂ O в высокотемпературном метасоматозе основных пород (экспериментальные данные) <i>Л. И. Ходоревская, Д. А. Варламов</i>	205
Самородный углерод в условиях сверхкритического флюида <i>Т. Г. Шумилова, В. Я. Медведев, Л. А. Иванова</i>	206
Изотопное фракционирование урана в твердых фазах на примере процесса образования кристаллов льда Г. П. Киселев, Е. Ю. Яковлев, С. В. Дружинин	208
8. Минералогия месторождений полезных ископаемых Топоминералогия	
U-Pb dating zircons of a plagiogranite from Voykar massif, Polar Urals, Russia Gláucia Queiroga, Maximiliano Martins, Ksenia Kulikova, Sergey Sychev, Nikolay Kusnetsov, Farid Chemale Jr., Ivo Dussin, Elton Dantas	213
Влияние кальцита и доломита на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов нефти и газа <i>Т. В. Антоновская</i>	216
Глинистые минералы как важный фактор влияния на фильтрационно-емкостные свойства пород-коллекторов нефти и газа <i>Т В 4иточовская</i>	217
Минералогическая изученность Пай-Хойско-Южноновоземельской провинции: анализ кадастра минералов, сохранение минерального разнообразия И.С. Астахога	210
Эволюция минералообразующего раствора, проницаемость и трещиноватость гранитов Волынского пегматитового поля (Украинский щит)	217
 Д. К. Возняк, А. А. Ловоровскии Уникальные составы расплавов витрифицированных пород Новгородской области Л. И. Глазовская, Т. И. Щекина 	221
Применение рентгеновской компьютерной томографии при изучении карбонатных коллекторов И. И. Даньщикова, Т. В. Майдль, Е. О. Стеценко	223
Минералого-микроморфологические особенности строения генетических горизонтов и петрографический состав пород северотаежных почв Среднего Тимана Е. В. Жангуров, М. П. Лебедева, И. И. Голубева, Н. Х. Хачатурян	225
Отражение флюидного режима минералообразования на вещественном составе пород щелочно-гранитного комплекса Халдзан-Бурэгтэг в Западной Монголии <i>К. С. Зенина, С. И. Коноваленко</i>	226
Геохимические особенности углеродсодержащих сланцев пуйвинской свиты (RF2), Приполярный Урал <i>Н.С. Ковальчук</i>	228
Состояние и перспективы рудно-минералогических исследований в Тимано-Североуральском рег С. К. Кузнецов	ионе

Попигайская депрессия как эндогенно-взрывная структура И. А. Кузьмин, В. А. Петровский	231
Изучение горючих сланцев Чим-Лоптюгского месторождения (Республика Коми) методами ЭПР и ИК-спектроскопии В. П. Лютоев, Г. В. Игнатьев, И. Н. Бурцев	234
Оценка региональных перспектив коренной алмазоносности разнотипных геоблоков древних плат Б. А. Мальков, А. В. Фельде	сформ 235
Импактный метаморфизм гранитов массива Кулэмшор: Приполярный Урал Б. А. Мальков, С. С. Шевчук, Е. П. Калинин, И. В. Швецова	237
Редкоземельная и редкометалльная минерализация руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край) О. В. Мартиросян, Н. А. Сычева	239
Сульфидная минерализация Ильдеусского ультрабазит-базитового массива (Верхнее Приамурье) А. В. Мельников, И. В. Бучко, В. Е. Стриха	241
Сульфидная минерализация Лучанского базит-гипербазитового массива (Северо-Становая металлогеническая зона, Верхнее Приамурье) А. В. Мельников, И. В. Бучко, В. Е. Стриха	242
¹⁹⁰ Pt- ⁴ He-датирование минералого-геохимических типов платинометальных рудопроявлений щелочно-ультраосновного массива Кондёр <i>А. Г. Мочалов, О. В. Якубович</i>	243
О роли флюидов на различных этапах формирования самородно-медных концентраций в вулкани трапповой формации Западной Волыни И. М. Наумко, Н. В. Бацевич	тах 245
Условия формирования кварца в жилах в гранодиоритах андийского интрузивного комплекса островов Барханы (Аргентинские острова, Западная Антарктика)	246
И. М. Наумко, Г. В. Артеменко, В. Г. Бахмутов, А. П. Вовк, Л. Ф. Телепко, Б. Э. Сахно	246
Особенности химического состава и форм выделения сульфидов серебра Милоградовского рудопроявления (Приморский край) <i>F. B. Ненахова</i>	
Влияние структуры и минерального состава пород на коллекторские свойства <i>Т. В. Орлова</i>	249
Особенности акцессорной минерализации каолиновой залежи и вопросы генезиса Вербовского месторождения (Среднее Побужье) В. Т. Погребной	250
Условия образования топаз-берилловых грейзенов Орловского месторождения (Забайкалье) <i>Н. И. Пономарева, С. В. Кружалин</i>	251
Минеральные новообразования в солеотвалах как следствие гипергенного метаморфизма А. Ф. Сметанников, Е. Ф. Оносова	252
Ураноносность горючих сланцев палеогена Республики Узбекистан А. Х. Туресебеков, Х. Т. Шарипов, У. З. Шарафутдинов, Ш. Н. Намазбаев, И. А. Каримов	256
Рудная минерализация кварцевых жил Новобобровского месторождения (Средний Тиман): новые данные О. В. Удоратина, Д. А. Варламов, В. А. Капитанова	257
О формационных типах серебряных месторождений Таджикистана А. Р. Файзиев, Ф. А. Файзиев	259
Изучение природы катастрофных событий, записанных в торфе, по магнитным и микрозондовым данным	
В. А. Цельмович, А. Ю. Куражковский, А. Ю. Казанский, А. А. Щетников	260
К вопросу о происхождении гипсовых отложений Новоафонской пещеры О. Я. Червяцова, С. С. Потапов, С. А. Садыков, Р. С. Дбар	262

Минералого-геохимические критерии оценки продуцентов и модель формирования золотоплатинометалльного оруденения железорудных месторождений-гигантов КМА (Центральная Россия)	
Н. М. Чернышов	. 265
Серебросодержащие минеральные фазы в палеозойских габбродолеритовых интрузивных комплексах Пай-Хоя <i>Р. И. Шайбеков</i>	. 266
Минералогические особенности гранитоидов Очетинского массива (Полярный Урал) А. С. Шуйский	. 268
Разновидности импактитов, апоугольных алмазов и сопутствующих углеродных фаз Карской астроблемы <i>Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко, Н. С. Ковальчук, В. В. Уляшев, Б. А. Макеев</i>	. 270
Микропримесные элементы в хромитах реститовых ультрамафитов А. Н. Юричев	. 271
9. Геоматериаловедение. Рациональное использование минерального сырья	
Вещественный состав и строение гидрогенных минеральных новообразований систем водоснабжения И. В. Вологдина, Д. С. Покровский, Е. М. Дутова, И. В. Радюк	. 275
Переработка окисленных медных руд как фактор развития и расширения минерально-сырьевой базы ЗАО «Михеевский ГОК» <i>Е. А. Горбатова, Е. А. Емельяненко</i>	. 276
О результатах экспериментальных минералогических исследований через экспозиции геологического музея Л. Р. Жданова	. 277
Мировая практика разработки технологий добычи и транспортирования морских газогидратов <i>В. Д. Игнатьев</i>	. 279
Инновационный потенциал минералогического геоматериаловедения О. Б. Котова	. 280
Влияние добавки галита на фазовый состав продуктов термообработки доломитов Л. Ю. Назарова, Ю. И. Рябков	. 281
Особенности использования математического аппарата в практике минералогических исследований <i>Б. И. Пирогов, И. Г. Быстров</i>	i . 282
Особенности статистических характеристик результатов измерений с постоянной суммой в минералогии и геохимии Ю. А. Ткачев, Т. И. Иванова	. 284
Авторский указатель	. 286

Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии

(Юшкинские чтения — 2016)

Материалы минералогического семинара с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми, Россия

17-20 мая 2016 г.

Modern problems of theoretical, experimental and apllied mineralogy

(Yushkin Memorial Seminar – 2016)

Proceedings of mineralogical seminar with international participation

Syktyvkar, Komi Republic, Russia

17-20 May 2016

Компьютерная верстка: А. Ю. Перетягин

Компьютерный набор. Подписано в печать 13.05.2016 Бумага офсетная. Печать РИЗО. Усл. печ. л. 37.5

Заказ 995

Издательско-информационный отдел ИГ Коми НЦ УрО РАН 167982, ГСП-2, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54 geoprint@geo.komisc.ru

Тираж 160