

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Уральское отделение

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого

Институт минералогии

Центр коллективного пользования «Геоаналитик»

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Российский фонд фундаментальных исследований

Российское минералогическое общество

Комиссия по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии



МИНЕРАЛЫ

ЕКАТЕРИНБУРГ-2015

VII ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Минералы: строение, свойства,
методы исследования»

29–31 ОКТЯБРЯ 2015 г.

ЕКАТЕРИНБУРГ

2015

УДК 549.01

Материалы VII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2015. 138 с.

ISBN 978-5-91128-099-4

Председатель Оргкомитета:
академик РАН С.Л. Вотяков

Сопредседатели Оргкомитета:
член-корреспондент РАН В.Н. Анфилов
профессор, д.г.-м.н. С.К. Филатов

Редакционная группа:
Д.В. Киселева
Ю.В. Щапова
А.Ю. Одинцова

*Конференция проведена при поддержке
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
(проект № 15-35-10432-мол_г)
и УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК*

ISBN 978-5-91128-099-4

© Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

- 8 **А.О. Абдураимова, Е.М. Максимова, А.Л. Григоренко, Г.С. Максимов**
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КАРСТОВ КРЫМСКОЙ ПЕЩЕРЫ «ЗМЕИНАЯ»
- 10 **С.М. Аксенов, Р.К. Расцветаева, Е.С. Зарубина, А.М. Портнов**
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА – $\text{Na}_2\text{CaZr}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$ – НОВОГО ПОЛИ-
ТИПА БУРПАЛИТА ИЗ СЕВЕРНОГО ПРИБАЙКАЛЯ
- 12 **А.С. Бегунова, Д.И. Вахнина, Н.Н. Колчанов, В.Э. Сапегин, Г.А. Яковлев**
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА ПО ТИПАМ В ПЕСЧАНЫХ И ЛЕДЯНЫХ ПУСТЫНЯХ
- 14 **С.В. Бороздина, Н.Ю. Грошев, Ю.Н. Нерадовский, Е.Э. Савченко, А.В. Мокрушин**
МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА В ПОРЬБЕРЕЧЕНСКОМ ИНТРУЗИВНОМ
КОМПЛЕКСЕ С ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫМИ РУДАМИ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)
- 16 **Е.В. Брусницына, Г.А. Яковлев, А.С. Копысов, В.И. Гроховский**
НАХОДКА МИНЕРАЛА ХАКСОНИТ В МЕТЕОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК
- 19 **С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова**
ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН «ГЕОАНАЛИТИК»:
ОПЫТ РАБОТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ
- 21 **О.А. Гаврюшкина, Н.Н. Крук**
МАГНЕТИТ-ИЛЬМЕНИТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРМО-ТРИАСОВЫЕ ГРАНИТОИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ
ГОРНОГО АЛТАЯ (НА ПРИМЕРЕ СИНЮШЕНСКОГО И АТУРКОЛЬСКОГО МАССИВОВ)
- 23 **С.А. Герк, О.А. Голованова, В.Н. Одажиу**
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕЗОРБЦИИ ГИДРОКСИЛАПАТИТА ПОЛУЧЕННОГО
ИЗ ПРОТОТИПА СИНОВИИ В ПРИСУТВИИ ГЛИЦИНА
- 26 **М.С. Глухов, Р.Х. Сунгатуллин, Б.М. Галлиулин**
ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ МАГНЕТИТОВЫХ МИКРОСФЕР ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПОРОД
- 28 **С.С. Гонцова, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, Е.Т. Милюкова**
ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТАХ
- 30 **Л.А. Горелова, Л.П. Вергасова, С.В. Кривовичев, Е.Ю. Авдонцева, С.В. Москалева, Г.А. Карпов,
С.К. Филатов**
БУБНОВАИТ $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ
(ТОЛБАЧИК, ПОЛУОСТРОВ КАМЧАТКА, РОССИЯ)

- 31 **А.А. Дьяченко, А.О. Шориков, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов**
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КЛИНОФЕРРОСИЛИТА FeSiO_3 ПОД ДАВЛЕНИЕМ
- 34 **О.С. Ефименко, С.А. Ефименко, Е.Н. Диханов**
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР РЛП-21Т(ЛА) ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА РУД И МЕТАЛЛОВ
- 36 **Д.В. Зайцев, П.Е. Панфилов, И.Н. Бородин, С.П. Главатских, Д.В. Киселева**
О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МЕТЕОРИТА «ЧЕЛЯБИНСК»
- 37 **Д.А. Замятин, С.В. Прибавкин, С.Л. Вотяков**
МИКРОЗОНДОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ U, Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВ ШАРТАШСКОГО МАССИВА (СРЕДНИЙ УРАЛ)
- 39 **Д.А. Замятин, Ю.В. Шапова, С.Л. Вотяков**
ДИФРАКЦИЯ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЦИРКОНОВ
- 41 **Д.А. Замятин, Ю.В. Шапова, С.Л. Вотяков**
РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЦИРКОНОВ МЕТАМОРФИТОВ
- 44 **М.А. Иванова**
Ca, Al-ВКЛЮЧЕНИЯ В УГЛИСТЫХ ХОНДРИТАХ – САМЫЕ ДРЕВНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ
- 45 **С.В. Иванченко, Н.Н. Колчанов**
ТЕРМОМАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА
- 48 **Г.В. Игнатьев**
ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
- 50 **Р.Р. Измайлов, Ю.В. Церих, О.А. Голованова, С.А. Гынгазов**
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ Sr-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА НА РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВАХ ТИТАНА
- 53 **Р.Р. Измайлов, Ю.В. Церих, О.А. Голованова, С.А. Гынгазов**
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Sr-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА НА РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВАХ ТИТАНА
- 55 **З.Ч. Кадилова, Д.С. Рахмонова**
ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ СФАЛЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАНДИЗА
- 58 **З.Ч. Кадилова, Д.С. Рахмонова, Ш. Элова, З. Рузиева**
РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

- 61 **Е.В. Канева, Э. Место, Н.В. Владыкин, Ф. Скордари, М. Лакаламита, Э. Скингаро**
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД БУРПАЛИНСКОГО (РОССИЯ)
И ХАН-БОГДИНСКОГО (МОНГОЛИЯ) МЕСТОРОЖДЕНИЙ
- 64 **Н.А. Кругликов, В.И. Гроховский, М. Грицевич, Т. Когоут**
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОСМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ
НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛЫХ ТЕЛ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ
- 67 **М.Т. Крупенин**
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ
(МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНЕЗИТА)
- 70 **Ю.А. Кутузова, А.А. Солодянкина, О.А. Голованова**
ИЗУЧЕНИЕ БИОАКТИВНОСТИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ
- 72 **С.В. Лепеха, Ю.В. Щапова, Д.А. Замятин**
ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ЦИРКОНА:
ГИДРАТАЦИЯ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ
- 73 **В.П. Лютоев**
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ КАРСКОГО ИМПАКТНОГО СОБЫТИЯ
- 77 **Т.В. Маликова, О.А. Голованова, Е.С. Чиканова**
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БРУШИТА В ПРИСУТСТВИИ ХИТОЗАНА
- 79 **Р.Ф. Муфтахетдинова, Г.А. Яковлев, В.Н. Чуланова, В.И. Гроховский**
ОЦЕНКА СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПО СТРУКТУРЕ УДАРНОГО ПЕРЕПЛАВА МЕТЕОРИТНОГО
ВЕЩЕСТВА
- 82 **А.В. Папазян, Г.А. Яковлев, Н.Н. Фирсов, В.И. Гроховский**
БАКТЕРИАЛЬНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ
- 84 **Е.В. Петрова, В.И. Гроховский**
О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В ХОНДРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК
- 87 **С.С. Потапов, Н.В. Паршина, О.Я. Червяцова**
ГОВЛИТ, УЛЕКСИТ, БРУШИТ И ТЕНАРДИТ – РЕДКИЕ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛОВ
В КУНГУРСКОЙ ЛЕДЯНОЙ ПЕЩЕРЕ
- 94 **К.А. Розенберг, Р.К. Расцветаева, С.М. Аксенов**
МЕХАНИЗМ ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ ГИДРОРАСЦВЕТАЕВИТА
- 97 **В.М. Рыжков, В.Н. Анфилогов**
УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИРКОНА В ДУНИТЕ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

- 99 **А.С. Рябова, Л.Ю. Кузьмина, Л.В. Леонова, Ю.С. Симакова, С.П. Главатских, О.Я. Червяцова**
СПЕЦИФИЧНЫЕ КАЛЬЦИТОВЫЕ АГРЕГАТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ С БАКТЕРИАЛЬНЫМИ
СООБЩЕСТВАМИ ПЕЩЕРЫ ШУЛЬГАН-ТАШ
- 103 **О.Ю. Сапрыкина, С.К. Филатов, Р.С. Бубнова**
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$
- 104 **Н.П. Сафина, Н. Аюпова, И. Блинов**
БУРНОНИТ ($CuPbSbS_3$) В КЛАСТОГЕННЫХ РУДАХ САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)
- 107 **Н.В. Селезнева, П.Н.Г. Ибрахим, А.Ф. Губкин, В.А. Казанцев, Н.В. Баранов**
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИРРОТИНА
ПРИ КАТИОННОМ И АНИОННОМ ЗАМЕЩЕНИИ
- 110 **В.И. Силаев, Г.А. Карпов, Е.А. Васильев, В.И. Ракин, А.Е. Сухарев**
КАМЧАТСКИЙ АЛМАЗНЫЙ ФЕНОМЕН В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ НЕКИМБЕРЛИТОВОЙ
АЛМАЗОНОСНОСТИ
- 113 **В.И. Силаев, Д.В. Пономарев, С.М. Слепченко, А.А. Бондарев, Д.В. Киселёва, И.В. Смолева, А.Ф. Хазов**
МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКОПАЕМОГО КОСТНОГО ДЕТРИТА: ПРОГРАММА
МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
- 115 **П.В. Смирнов**
ЛИТОЛОГИЯ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД УСПЕНСКОЙ ПЛОЩАДИ СВИТЫ
И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ
- 118 **С.Г. Титова, С.Х. Эстемирова**
УМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
- 120 **Р.С. Федюк, А.В. Мочалов, А.М. Тимохин, З.А. Муталибов**
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ
- 122 **Г.Б. Ферштатер, Н.С. Бородина, В.В. Хиллер, С.П. Главатских**
МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА И МАГМООБРАЗОВАНИЯ
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ КСЕНОЛИТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДАХ МАХТЕШ РАМОНА
(ПУСТЫНЯ НЕГЕВ, ИЗРАИЛЬ)
- 123 **Д.А. Ханин**
О ПРИРОДЕ «БЕРЕЗОВИТА»
- 125 **И.С. Чашухин, Ю.В. Шапова, М.В. Новикова, С.В. Лепеха, С.Л. Вотяков**
СТРУКТУРНАЯ ВОДА В ПИРОКСЕНАХ ГАРЦБУРГИТ-ЛЕРЦОЛИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАЛА
(ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ)
- 127 **Е.С. Чиканова, О.А. Голованова, А.А. Осенняя**
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

- 130 А.П. Шаблинский, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, И.А. Дроздова**
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА РЯДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$
- 131 М.В. Штенберг, Н.Н. Анкушева, Р.Т. Зайнуллина, П.А. Ардышев**
ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА ЖИЛЫ ТОЛСТИХА (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ,
ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ И ICP-OES
- 134 А.Н. Юричев**
СУЛЬФИДЫ ИЗ УЛЬТРАМАФИТОВ ОФИОЛИТОВ: СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ,
ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА
- 137 В.А. Юхно, С.Н. Волков, А.В. Поволоцкий, Р.С. Бубнова**
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД БОРОСИЛИКАТА $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КАРСТОВ КРЫМСКОЙ ПЕЩЕРЫ «ЗМЕИНАЯ»

А.О. Абдураимова¹, Е.М. Максимова¹, А.Л. Григоренко², Г.С. Максимов²

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, lenamax112@rambler.ru

²МБОУ СОШ № 18, г. Симферополь

Актуальность исследований минерального состава карстовых образований обусловлена как чрезвычайно широким развитием карста (около 84 % территории Крыма) и количества пещер (свыше 1000), так и давними и прочными традициями карсто-минералогических исследований, проводимых на полуострове [Тищенко, 2008; Вахрушев, 2009].

Для понимания особенностей образования хемогенных отложений в пещерах важно знать их вещественный состав [Максимов, 2014].

В настоящей работе было исследовано два образца карстовых пород крымской пещеры Змеиная, рис. 1.

Пещера Змеиная находится на обрывистом склоне Внутренней гряды Крымских гор, в 10 км к югу от

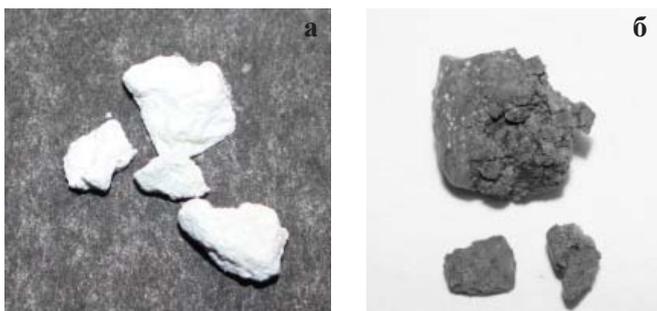


Рис. 1. Образцы карстовых пород пещеры Змеиная: а – образец № 1; б – образец № 2

Симферополя. Одна из красивейших и самая большая карстовая пещера предгорья – длина 310 метров. Площадь пещеры – 410 м², объем – 1300 м³. Пещера разделена глыбовыми завалами на три этажа, что является уникальным явлением для пещер предгорья. Этажи соединяются многочисленными колодцами. Пещера сухая, в ней отсутствуют сталактиты и сталагмиты. В конце пещеры, в одном из залов нижнего этажа, сохранились кристаллы кальцита, показывающие былой уровень воды в пещере [Душевский, 1964].

Структурные исследования образцов проводились методом рентгенофазового анализа на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 методом порошков с использованием медного излучения (Cu K_α). Съемка проводилась в интервале углов 2θ от 10° до 120°.

Определение минерального состава проводилось по формуле Вульфа-Брегга с использованием справочных материалов [Михеев, 1957; [7]]:

$$2d \sin \theta = n \lambda.$$

Результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

Т.о., исследованные пробы карстов сложены из кальцита и кристобалита с примесью сепиолита. Возможно наличие в пробах гипса и гейландита.

Таблица 1. Минеральный состав образца карста пещеры Змеиная

Образец № 1		Кристобалит		Кальцит	
d/n	I	d/n	I	d/n	I
4,386*	5	-	-	-	-
4,032	5	4,03	10	-	-
3,834	8	-	-	3,849	2
3,032	10	-	-	3,029	10
2,430	3	2,461	4	2,490	5
2,228	4,5	-	-	2,277	6
2,058	4	-	-	2,088	7
2,00	4	2,015	5	1,912	8
1,854	6	1,867	6	1,869	9
1,578	3	1,608	6	1,601	6
1,498	3	1,4916	6	1,520	6
1,416	3	1,4284	5	1,418	4
1,327	3	1,3305	5	-	-
1,280	2	1,2784	5	1,295	3
1,225	3	1,2209	4	1,223	3
1,172	3	1,1725	4	1,179	4
1,142	4	1,1076	4	1,151	6
1,034	5	-	-	1,044	10

Примечание: * линия 4,35 – (?) гипс.

Таблица 2. Минеральный состав образца карста пещеры Змеиная

Образец № 2		Кальцит		Кристобалит	Сепиолит
d/n	I	d/n	I	d/n	d/n
3,951*	6	-	-	-	-
3,604*	5	-	-	-	-
3,232	10	-	-	-	сепиолит (3,20)
3,058	5	3,029	10	кристобалит (3,13)	-
2,55	3	-	-	-	сепиолит (2,54)
2,442	5	2,490	5	кристобалит (2,46)	-
2,260	3	2,277	6	-	сепиолит (2,27)
2,103	5	2,088	7	кристобалит (2,11)	-
1,930	4	1,912	8	кристобалит (1,924)	или сепиолит (1,92)
1,870	3,5	1,869	9	кристобалит (1,867)	-
1,771	4	-	-	-	сепиолит (1,718)
1,647	4	1,601	6	кристобалит (1,687)	-
1,523	3	1,520	6	кристобалит (1,530)	или сепиолит (1,519)
1,475	4	1,473	3	кристобалит (1,4916)	-
1,455**	4	1,440	5	-	-
1,405	3	1,418	4	кристобалит (1,4248)	-
1,361	4	1,338	2	-	сепиолит (1,309)
1,169**	3	1,152	6	-	-
1,030	6	1,044	10	-	сепиолит (0,9927)

Примечания: * линии 3,951 и 3,604 – (?) гейландит, ** линии 1,455 и 1,169 – структура не установлена.

Кальцит CaCO_3 – карбонат кальция, он же известковый шпат – самый распространенный минерал Крыма. Достаточно вспомнить, что из него состоит известняк – основной «строительный материал» Крымских гор. Формы проявления кальцита чрезвычайно разнообразны. Он является порообразующим минералом известняков и мергелей.

Интересно наличие в образцах кристобалита. Минерал кристобалит SiO_2 в Крыму встречается достаточно редко и представлен низкотемпературным α -кристобалитом и его волокнистой разновидностью – люссатитом. Отмечен в легкой фракции кила из верхнемеловых мергелей Курцовского месторождения, Кудрино-Бахчисарайского участка и др. [Лебединский, 1974]. Обнаружен совместно с халцедоном во внешних зонах зональных кремневых конкреций Горного Крыма.

Сепиолит по химическому составу сложный силикат магнезия, типичная формула, для которого $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Встречается среди осадочных глинисто-карбонатных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахрушев Б.А. О генетическом содержании карстового рельефообразующего процесса // Спелеология и карстология. 2009. № 3. С. 30–34.
2. Душевский В. П. Глубинный карст Внутренней гряды Крымских гор // Природные условия и естественные ресурсы Крыма: пути их рационального использования. 1969. С. 126.
3. Максимов Г.С., Григоренко А.Л. Хемогенные отложения в крымской пещере Эмине-Баир-Хосар и скорость образования сталактита в домашних условиях // Материалы III Международной научно-практической конференции с элементами школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные проблемы географии и геологии». Томск. 2014. С. 735–739.
4. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Москва, 1957. 868 с.
5. Лебединский В.И. С геологическим молотком по Крыму. М.: Мир, 1974. 204 с.
6. Тищенко А.И. Минералогическая изученность карстовых полостей Крыма // Спелеология и карстология. 2008. № 1. С. 81–84.
7. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues [Электронный ресурс]. – Режим доступа к статье: database.iem.ac.ru.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА – $\text{Na}_2\text{CaZr}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_2$ – НОВОГО ПОЛИТИПА БУРПАЛИТА ИЗ СЕВЕРНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ

С.М. Аксенов¹, Р.К. Расцветаева¹, Е.С. Зарубина¹, А.М. Портнов²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

²Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе

Акцессорный минерал бурпалит $\text{Na}_2\text{CaZr}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_2$ согласно современной систематике относится к группе велерита с общей формулой $M_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$, где M – Ca, Na, Mn, Fe, Zr, Ti, Nb [Merlino et al., 2012]. Он был найден А.П. Хомяковым в пределах щелочного массива Бурпала Северного Прибайкалья и структурно изучен в работе [Merlino et al., 1990]. Параметры моноклинной элементарной ячейки бурпалита следующие: $a = 10.1173$, $b = 10.4446$, $c = 7.2555 \text{ \AA}$, $\beta = 90.039^\circ$, пр. гр. $P2_1/a$. Структурный мотив бурпалита аналогичен другим представителям группы и представляет собой трехмерный каркас, состоящий из двух модулей – взаимопересекающихся стенок из M -полиэдров шириной в четыре полиэдра и Si_2O_7 -диортогрупп. Стенки простираются вдоль кратчайшего периода a и состоят из реберносвязанных M -полиэдров – октаэдров, семи- и восьмивершинников. Соседние стенки соединяются в трехмерный каркас как вершинами полиэдров, так и Si_2O_7 -диортогруппами.

В данной работе методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучен новый политип бурпалита, ранее известный как «ортоловенит» с параметрами ромбической ячейки: $a = 21.01 \pm 0.10$, $b = 10.05 \pm 0.05$, $c = 7.23 \pm 0.03 \text{ \AA}$ [Портнов и др., 1966]. Однако наше исследование не подтвердило эту ячейку, таким образом параметры истинной моноклинной

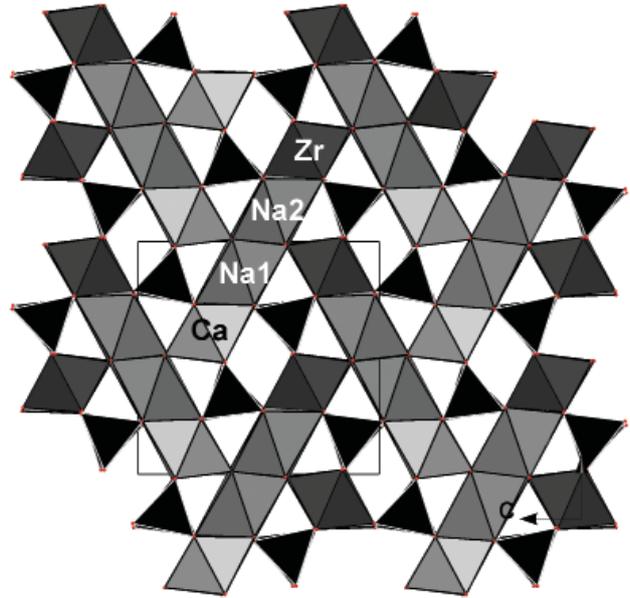


Рис. 1. Общий вид структуры нового политипа бурпалита

ячейки: $a = 7.2456(2)$, $b = 10.0935(2)$, $c = 11.0028(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.98(2)^\circ$, $V = 760.92(3) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P2_1/c$. Массив дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенном CCD-детектором. Общее количество отражений составило 36473, а после

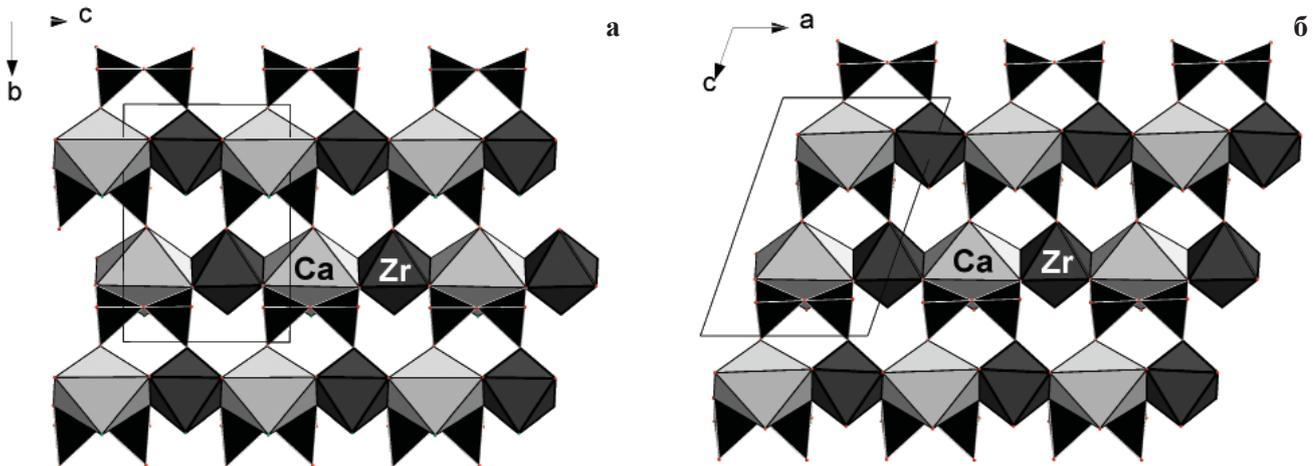


Рис. 2. Фрагмент из Ca- и Zr-полиэдров, объединенных Si_2O_7 -диортогруппами, в структуре собственно бурпалита (а) и нового политипа (б)

усреднения эквивалентных отражений экспериментальные данные содержали $4425F > 4\sigma(F)$ (R -фактор усреднения равен 3.3%). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ AREN [Андрианов, 1987]. Модель структуры получена прямыми методами с последующей процедурой «коррекции фаз». Итоговый R -фактор анизотропного уточнения составил 6.8%. Кристаллохимическая формула минерала $\text{Na}[\text{Na}_{0.85}(\text{Mn,Fe})_{0.1}\text{Ca}_{0.05}]\text{CaZr}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F, O})_2$.

В структуре изученного минерала локализованы две позиции натрия. Одна имеет октаэдрическую координацию с расстояниями $\text{Na1-O} = 2.274\text{--}2.456 \text{ \AA}$, в которую входят в качестве примесей Mn и Fe (суммарно 0.1 атом), а также Ca (0.05 атома). Вторая позиция натрия представляет собой семивершинник с расстояниями $\text{Na}_2\text{-O} = 2.256\text{--}2.596; 2.978 \text{ \AA}$. Позиция Ca находится в восьмивершиннике с расстояниями $\text{Ca-O} = 2.198\text{--}2.612; 2.774; 2.817 \text{ \AA}$. Атом Zr – в октаэдре с расстояниями $\text{Zr-O} = 2.050\text{--}2.129 \text{ \AA}$. Атомы кремния образуют диортогруппы, в которых $\text{Si1-O} = 1.612\text{--}1.625 \text{ \AA}$, $\text{Si}_2\text{-O} = 1.588\text{--}1.632 \text{ \AA}$.

В целом структурный мотив нового политипа аналогичен структуре собственно бурпалита А.П. Хомякова (рис. 1) однако способ объединения полиэдрических стенок отличается сдвигами полиэдров и диортогрупп относительно друг друга вдоль оси x (рис. 2, a, b), что явилось причиной изменения метрики ячейки. Данный политип был ранее предсказан Мерлино и Перчиази [Merlino & Perchiazzi, 1988] и наше исследование подтвердило это предсказание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов В.И. AREN-85 – развитие системы кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и EC // Кристаллография. 1987. Т. 32 С. 228–231.
2. Портнов А.М., Симонов В.И., Синюгина Г.П. Ромбический ловенит – новая разновидность ловенита // Докл. АН. СССР. 1966. Т. 166. № 5. С. 1199–1202.
3. Biagioni C., Merlino S., Parodi G.C. & Perchiazzi N. Crystal chemistry of minerals of the wohlerite group from the Los Arhipelago, Guinea // Can. Mineral. 2012. V. 26. Pp. 593–609.
4. Merlino S. & Perchiazzi N. Modular mineralogy in the cuspidine group // Can. Mineral. 1988. V. 26. Pp. 933–943.
5. Merlino S., Perchiazzi N., Knomyakhov A.N., et al. Burpalite, a new mineral from Burpalinskii massif, North Transbaikal, USSR: its crystal structure and OD character // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. Pp. 177–185.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА ПО ТИПАМ В ПЕСЧАНЫХ И ЛЕДЯНЫХ ПУСТЫНЯХ

А.С. Бегунова, Д.И. Вахнина, Н.Н. Колчанов, В.Э. Сапегин, Г.А. Яковлев

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург,
yakovlev.grigoriy@gmail.com*

Метеориты известны людям с древних времен. Научные организации, музеи и частные коллекционеры собирают внеземное вещество с различными целями уже не одно столетие. По мере накопления образцов возникла необходимость в создании системы, которая позволяла бы их классифицировать. Первые системы были предложены еще в середине XIX века [Кринов, 1955]. С тех пор как было предположено внеземное происхождение метеоритов, они являются ключевым источником информации о составе и эволюции вещества Солнечной системы. Сейчас их изучение и классификация направлены на решение задач, связанных с условиями происхождения метеоритов, с их ролью в развитии планетной системы.

Для улучшения понимания о процессах на ранних этапах развития Солнечной системы необходимо расширять как количество фактических данных, так и систему знаний, в рамках которой они собираются и анализируются. И тому, и другому способствует сбор метеоритного вещества. Классификация новых собранных образцов дополняет статистические данные о распространенности того или иного типа вещества, а также позволяет открыть ранее неизвестные классы. Так, к январю 1972 года всего было известно о существовании 1691 метеорита, на сентябрь 2015 года в базе Метеоритного общества содержалось 52480 записей о метеоритах и отдельных фрагментах внеземного вещества (рис. 1). На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что обнаружение в конце 60-х годов полей концентрации метеоритов в Антарктиде и в конце 80-х и 90-х в Алжире и Северо-Западной Африке соответственно изменило представление о распространенности метеоритов разных типов.

Сравнение распределения вещества внеземного происхождения по классам в холодных и горячих пустынях могло бы служить подсказкой касательно земного воздействия на метеориты, если считать поток их поступления на всю поверхность Земли неизменным по составу. Для формирования массива данных были проанализированы записи базы Метеоритного общества, касающиеся областей с высокой концентрацией метеоритов в песчаных и ледяных пустынях. Для анализа были отобраны только те

участки, для которых имелось более ста записей. Доля обработанных данных для пустынных участков в данном случае превысила 95 %. Стоит отметить, что в используемой базе данных под записью понимается не только классифицированный метеорит, но и тот, который не был классифицирован, и даже тот, который оказался псевдометеоритом. В данной работе подсчитывались только те записи, в которых класс метеорита был установлен. Обобщенные данные представлены в таблице 1.

Значительно большее количество находок в ледяных пустынях, по всей видимости, обусловлено различиями в механизмах концентрации. Аккумуляция метеоритов в песчаных пустынях достигается за счет условий среды, способствующих их сохранности. Очень низкая влажность в течение длительных промежутков времени и низкая скорость эрозии позволяют внеземному веществу долго не разрушаться. В свою очередь в Антарктиде метеориты не только оказываются в менее агрессивных по воздействию условиях по сравнению с непустынными областями, но и оказываются захвачены движущимися с вершины континента льдами. Это приводит к тому, что вблизи горных хребтов, поперечных движению ледников, лед подвергается абляции, а концентрация более стойких к ней метеоритов растет. К тому же логично

Таблица 1. Количество находок в песчаных и ледяных пустынях по типам

	Песчаные пустыни	Ледяные пустыни
Обыкновенные хондриты	9506	31557
Углистые хондриты	690	1067
Энстатитовые хондриты	141	389
Хондриты К-типа и R-типа	112	40
Ахондриты	1169	873
Примитивные ахондриты	124	65
Палласиты	13	11
Мезосидериты	130	54
Железные метеориты	82	114
Лунные метеориты	180	34
Марсианские метеориты	116	29
Всего:	12263	34233

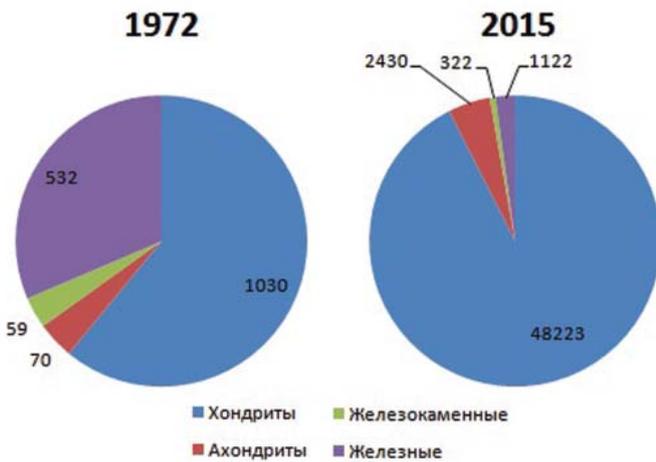


Рис. 1. Распределение известных метеоритов по типам в 1972 г. и в 2015 г.



Рис. 2. Доля обыкновенных хондритов среди образцов, найденных в песчаных и ледяных пустынях

предположить, что полнота сбора на голубом льду больше, чем в условиях песчаной пустыни.

Было замечено, что доля обыкновенных хондритов среди образцов из ледяных пустынь выше, чем их доля среди образцов из песчаных пустынь (рис. 2). Возможным объяснением служит пониженная полнота сбора хондритов в последнем случае. Она может быть связана с эффектом пустынного загара, когда земные породы при долгой экспозиции в пустыне приобретают поверхность похожую на кору плавления метеоритов, что затрудняет верную идентификацию образца. По всей видимости, повышенное содержание обыкновенных хондритов среди образцов из ледяных пустынь приводит к пониженным значениям долей для большинства других типов метеоритов относительно этих же значений в случае образцов из песчаных пустынь (рис. 3).

Особый интерес представляют данные об образцах из Северо-Западной Африки. Было обнаружено, что совокупность метеоритов редких типов (таких как хондриты типа Rumuruti, палласиты, мезосидериты, а также лунные и марсианские метеориты) из песчаных пустынь практически полностью состоит из образцов, обнаруженных в этом регионе.

В заключение стоит отметить, что полученными распределениями по классам стоит пользоваться с некоторыми оговорками. Как было указано выше, под термином «запись» в базе может оказаться лишь один метеоритный фрагмент из нескольких, образовавшихся при одном падении. Остальные фрагменты могут быть занесены в базу как отдельные записи без указаний на то, что они собраны одновременно и в одном месте с другими фрагментами. Ведение учёта подобным образом, по крайней мере, для образцов из японской антарктической коллекции описано в [Цветков, 1983]. Такой подход ведет к значительному

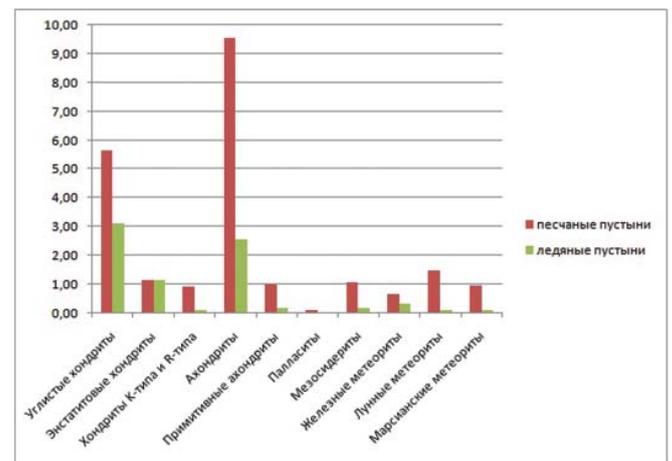


Рис. 3. Соотношение типов метеоритов среди образцов, найденных в песчаных и ледяных пустынях за исключением доли обыкновенных хондритов

искажению распределения, особенно для сравнительно хрупких хондритов. Для компенсации этого фактора требуется попытаться отождествить фрагменты одного падения, но решение такой задачи, учитывая значительное количество образцов и, в ряде случаев, длительное время, прошедшее с момента сбора, очень трудозатратно. Имеет смысл обратить внимание на получение распределений на основе данных о метеоритах, падение которых задокументировано и у него имелись или имеются очевидцы. Количество таких метеоритов может быть увеличено за счет развития болидных сетей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кринов Е.Л. Основы метеоритики. М.: Гостехтеориздат, 1955. 392 с.
2. Цветков В.И., Иванов А.В. Метеориты Антарктиды // Метеоритика. 1983. В. 42. С. 93–101.
3. База данных Метеоритного общества. Режим доступа: <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php>

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА В ПОРЬЕРЕЧЕНСКОМ ИНТРУЗИВНОМ КОМПЛЕКСЕ С ТИТАНОМАГNETИТОВЫМИ РУДАМИ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

С.В. Бороздина, Н.Ю. Грошев, Ю.Н. Нерадовский, Е.Э. Савченко, А.В. Мокрушин

Геологический институт КНЦ РАН, г. Анапты, borozdina.svetlana@bk.ru

Порьереченский интрузивный комплекс пород развит в южной части Кольского полуострова. Интрузии прорывают гранулиты Лапландско-Колвицкого пояса, образуя цепь массивов северо-западного простирания протяженностью более 20 км. Интерес к комплексу связан с изучением минерального состава ассоциирующих с ним титаномагнетитовых руд Колвицкого месторождения [Войтеховский и др., 2014]. Как было показано ранее [Нерадовский и др., 2014], руды этого месторождения сопровождаются сульфидной минерализацией, с которой по данным Шолохнева В.В. ассоциируют повышенные содержания элементов платиновой группы (ЭПГ), золота и серебра [Шолохнев и др., 2007]. Целью данного исследования было обнаружение и изучение минералов благородных металлов.

В состав комплекса входит 5 крупных и порядка 30 мелких ультраосновных массивов, сложенных среднезернистыми клинопироксенитами, перидотитами и оливинитами. Наиболее крупный (4 × 1 км) массив клинопироксенит-верлитов вмещает в себе Колвицкое титаномагнетитовое месторождение и располагается в северо-западной части комплекса. Среди ультраосновных пород порьереченского комплекса выделяется две интрузивные фазы: ранняя – клинопироксениты и поздняя – комплекс вебстеритов, перидотитов и оливинитов с телами титаномагнетитовых руд (Главная рудная зона, далее ГРЗ). В породах и титаномагнетитовых рудах ГРЗ в виде вкрапленности повсеместно присутствует сульфидное медно-никелевое оруденение. Содержание вкрапленности 5–10 %. Установлено, что благороднометалльная минерализация (МБМ) пространственно и генетически связана с сульфидной вкрапленностью в породах и рудах ГРЗ. Результаты химических анализов показали, что породы ГРЗ имеют повышенные содержания Cu, Ni и S по сравнению с клинопироксенитами ранней фазы внедрения. Максимальные концентрации серебра, также как и ЭПГ и Au, наблюдаются только в ГРЗ.

В ходе работы нами была проанализирована на благородные и цветные металлы 21 проба пород и руд методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Шесть аншлифов, представляющих пробы наиболее обогащенные ЭПГ, были изучены с применением

электронной микроскопии. В 4-х из них были обнаружены МБМ, получено 217 BSE-микрофотографий и 52 качественных определений состава минералов. Исследование состава минералов осуществлялось при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с оценкой состава минеральных фаз посредством энергодисперсионного спектрометра Quantax.

Обнаружено 191 зерно минералов благородных металлов, среди них выявлено 13 минеральных фаз, из которых 8 палладиевых и 5 серебряных (табл. 1). Размеры зерен МБМ варьируют от 0,2 мкм до 20 мкм. По частоте встречаемости на первом месте располагается палладиевый минерал фрудит (57,6 %), далее идут: гессит (12,6 %), котульскит (8,4 %), электрум (6,3 %); остальные фазы встречаются редко. По объему вещества на первом месте находятся золото-серебряная минеральная фаза – 42,4 %, а затем идут платиноиды: фрудит (25,6 %), котульскит (16,1 %) и др. Выявлено, что благороднометалльная минерализация представлена преимущественно теллуру-висмутитами палладия и серебра.

Анализ минеральных ассоциаций, показал, что 78 % зерен минералов БМ включены в первичные сульфидные минералы, в том числе 71 % зерен – в халькопирит и кубанит, 5 % зерен – в троилит и 2 % – пентландит; 22 % зерен МБМ располагались в прожилках, секущих порообразующие силикаты. Наблюдается связь МБМ, в составе которых присутствуют элементы Bi, Pb, Sn и S, с вкрапленниками сульфидов, а Ag, Te и Au – с прожилками.

Анализ распределения МПМ в разных структурных позициях показал, что в МПГ встречаются как в виде включений в главных сульфидах, так и в зоне контакта сульфидов с силикатами и в прожилках за пределами вкрапленников. При этом преобладают выделения в прожилках (43 %), несколько меньше выделений внутри зерен сульфидов (30 %) и на контакте (27 %). Наблюдается тенденция развития палладиевых фаз со свинцом и оловом во включениях, а платино-палладиевых фаз с висмутом и серебряных фаз с золотом – в прожилках. Последние также активно выделялись и на границе вкрапленников, в местах пересечения их трещинами, путем замещения

Таблица 1. Минералы благородных металлов в породах и рудах Порьереченского комплекса

Минерал	Формула
Гессит	Ag_2Te
Звягинцевит	Pd_3Pb
Котульскит	$Pd(Te,Bi)$
Меренскит	$(Pd,Pt)(Te,Bi)_2$
Мончеит	$(Pt,Pd)(Te,Bi)_2$
Паоловит	Pd_2Sn
Плюмбопалладинит	Pd_3Pb_2
Фрудит	$PdBi_2$
Кюстелит	$Ag,Au (Pd,Fe)$
Эмпрессит	$AgTe$
Минеральная фаза	МФ Pd-Te-Ag-Pb (Bi,Au,Sn)
Минеральная фаза	МФ Pd-Te-Bi-Pb (Ag)
Минеральная фаза	МФ AgS
Минеральная фаза	МФ Pb-I-Ag-Te

сульфидов. Таким образом, фазы МПП с платиной и золотом внутри сульфидов отсутствуют.

На примере минеральных фаз Pd-Te-Bi-Pb (Ag) и Pd-Te-Ag-Pb (Bi, Au, Sn) показано, что они составляют единый парагенезис теллуридов палладия от висмутовой до серебряной фаз с последовательно и закономерно изменяющимся составом по мере отложения фаз: уменьшением содержания палладия и висмута и ростом свинца и серебра, свидетельствующим о наложенном характере и постепенном увеличении концентрации серебра и золота в растворах. Кристаллизация минеральных фаз с ЭПГ заканчивается с началом выделения электрума.

Проведенные исследования позволяют наметить последовательность и условия минералообразования в порьереченском интрузивном комплексе. Благородные металлы, по-видимому, участвовали в процессе дифференциации еще на ранней стадии кристаллизации магмы и ассоциировали с отликвировавшими сульфидами. В процессе кристаллизации сульфидного расплава поведение БМ и ряда других элементов (Zn, Pb, Ni, Co, Se) контролировалось кристаллизацией моносльфидного твердого раствора, в котором первым выделялся пирротинный твердый раствор, а затем халькопиритовый твердый раствор [Экспериментальная, 1971]. Из пирротинного твердого раствора выделились троилит и пентландит, а из халькопиритового – халькопирит и кубанит. Согласно распределению БМ в сульфидных фазах основная масса зерен включена в халькопирит и кубанит и выделилась после распада твердого раствора халькопирит-кубанит, что убедительно сви-

детельствует о концентрировании БМ в остаточной части кристаллизации моносльфидного твердого раствора – в медистой фазе, и объясняет их происхождение как первично-магматическое. Наиболее тесную связь с первичными минералами имеют выделения звягинцевита, паоловита, МФ Pb-Se-S и Pb-I-Ag-Te и плюмбопалладинита в кубаните. Все остальные фазы МБМ имеют признаки позднего отложения относительно первичной сульфидной вкрапленности и титаномагнетита.

Важным моментом является поведение МБМ в постмагматический период, когда они частично переместились из вкрапленности в прожилки. Здесь отмечается перемещение наиболее подвижных компонентов Ag, Te, Au, Bi в системы штокверковых трещин с растворами автометаморфического происхождения, которые вызвали серпентинизацию оливина, а также переотложение Cu, Ni, S, Fe, Mo и других компонентов из главных сульфидов.

Структурные наблюдения показывают, что прожилковая минерализация не выходит за пределы пород с вкрапленностью сульфидов, «пустые» породы остаются пустыми, нет признаков переноса минерального вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войтеховский Ю.Л., Нерадовский Ю.Н., Гришин Н.Н., Ракитина Е.Ю., Касиков А.Г. Колвицкое месторождение (геология, вещественный состав руд) // Вестник МГТУ, 2014. Том 17. № 2. С. 271–278.
2. Нерадовский Ю.Н., Войтеховский Ю.Л., Гришин Н.Н., Касиков А.Г., Ракитина Е.Ю. Сульфидная минерализация в титаномагнетитовых рудах Колвицкого месторождения (Кольский п-ов) // Наука и образование – 2014 [Электронный ресурс]: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Мурманск, 24–28 марта 2014 г. С. 858–863. <http://www.mstu.edu.ru/science/actions/conferences/files/nio-9.pdf>
3. Шолохнев В.В., Васильева В.А., Кузнецов В.А., Клюев Н.К., Докучаева В.С., Богачев В.А., Кнауф В.В. и др. Оценка платиноносности крупных расслоенных массивов Карело-Кольского региона. С.-Петербург, фонды ВСЕГЕИ, отчет в 4-х книгах, 358 с. 2007 г.
4. Экспериментальная петрология и минералогия. Труды Геофизической лаборатории Института Карнеги, вып. 63–65 (1963–1966 г.г.). Перевод с английского. Изд-во «Недра», 1971, 328 с.

НАХОДКА МИНЕРАЛА ХАКСОНИТ В МЕТЕОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК

Е.В. Брусницына, Г.А. Яковлев, А.С. Копысов, В.И. Гроховский

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, jeka_bru@list.ru

Прошло уже более двух лет с момента падения метеорита Челябинск, который был классифицирован как обыкновенный хондрит LL5 S4 W0. Определен его минералогический состав [Галимов, 2014; Анфилов, 2014] и проведены разнообразные исследования. Вещество метеорита характеризуется специфической структурой, состоящей из нескольких типов литологий, которые имеют различную степень ударного метаморфизма [Badyukov, 2015]. Авторы работы [Grokhovsky, 2014] выделяют слабо деформированную светлую и ударно-переплавленную темную литологии с двумя различимыми зонами – серую с переплавленными силикатами и черную с переплавленным троилитом. В данной работе исследовался фрагмент метеорита Челябинск со светлой литологией. Впервые в хондрите LL5 был обнаружен минерал хаксонит $(\text{Fe, Ni, Co})_{23}\text{C}_6$.

Минерал хаксонит (Naxonite), $(\text{Fe, Ni})_{23}\text{C}_6$, был открыт британским ученым Эдвардом Скоттом (E.R.D. Scott) в 1971 году в железных метеоритах Toluca и Canyon Diablo [Scott, 1971]. Свое название минерал получил в честь Ховарда Аксона (H.J. Axon), металловеда, исследователя внеземного вещества из Манчестерского Университета. Ранее в метеоритах был известен лишь один карбид железа – когениит, Fe_3C , который в промышленных сплавах принято называть цементитом.

По своим структурным параметрам хаксонит схож с карбидом хрома Cr_{23}C_6 . Минерал имеет кубическую решетку $a = 10,55 \text{ \AA}$, $Z = 4$, аналогичную карбиду

хрома и марганца (Cr_{23}C_6 и Mn_{23}C_6). В метеоритах хаксонит встречается вблизи частиц камасита, тэнита, шрейберзита, когениита, пентландита и магнетита. Химический состав: Fe – 89.5 %, Co – 0.18 %, Ni – 4.91 %, C – 5.4 % [Handbook of Mineralogy].

Данные об обнаружении хаксонита в различных метеоритах представлены в таблице 1.

Анализ литературных источников показал, что преимущественно хаксонит встречается в железных метеоритах. Также этот минерал был найден в углистом (C03.0) и обыкновенном (LL3) хондритах. Кроме того он обнаружен в веществе, доставленном с астероида Итокава [Harries, 2014].

Объектом данного исследования стал фрагмент метеорита Челябинск (LL5) со светлой литологией весом 4,34 грамма. Образец 1x2,5 см был подготовлен для оптической и электронной микроскопии, используя стандартные металлографические методики. Травление проводилось 2%-ным раствором азотной кислоты в спирте. Исследования микроструктуры метеоритного металла проводились на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT и электронном микроскопе FE-SEM SIGMA VP с использованием приставок EDS и EBSD. Измерения химического состава проводились в пяти различных точках одного и того же минерала для получения среднего значения.

Исследуемый фрагмент метеорита Челябинск характеризуется большим количеством металлических зерен с зональным тэнитом, что свидетельствует о его медленном охлаждении. В данном фрагменте

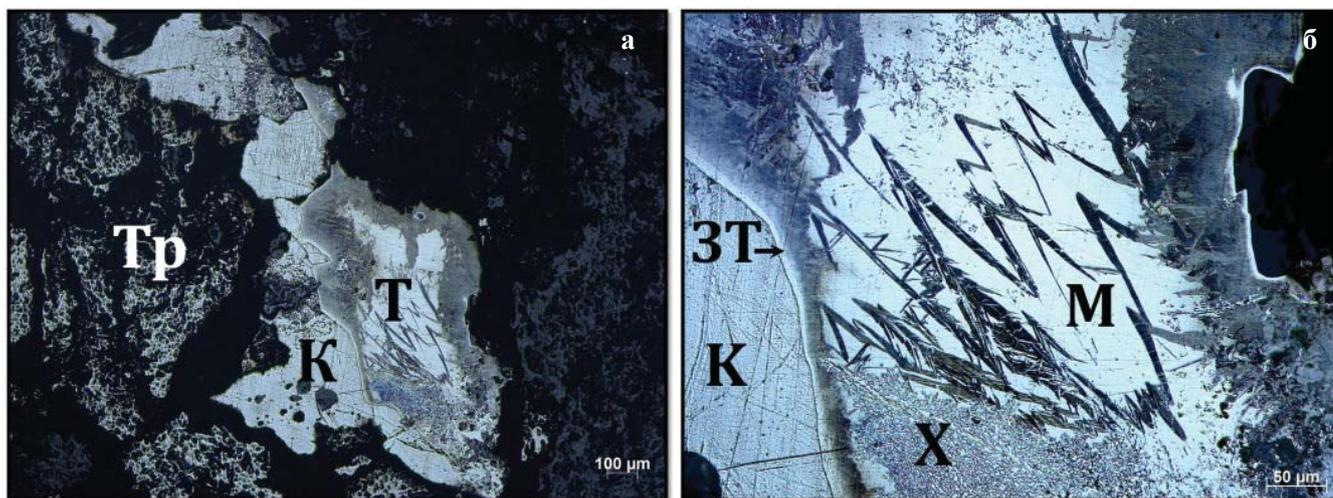


Рис. 1. Травленное металлическое зерно в фрагменте метеорита Челябинск со светлой литологией: а) металл вблизи троилита (Tr), К – камасит, Т – тэнит; б) 3Т – зональные тэнит; М – мартенсит; X – хаксонит $(\text{Fe, Ni, Co})_{23}\text{C}_6$

Таблица 1. Хаксонит в различных метеоритах

Название метеорита	Тип	Ссылка
Armanty	Iron, IIIЕ	Yongheng Chen, 1989
Sikhote-Alin	Iron, IIAB	H. J. Axon, 1981
San Cristobal	Iron, IAB-ung	Edward R. D. Scott, 1974
Pitts	Iron, IAB-ung	Buchwald, V. F., 1975
Woodbine	Iron, IAB-ung	Buchwald, V. F., 1975
Four Corners	Iron, IAB-ung	Buchwald, V. F., 1975
Egvekinot	Iron, IAB-sLM	http://rruff.info/haxonite/names/asc/
Edmonton (Kentucky)	Iron, IAB-sLM	http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/haxonite.pdf
Carlton	Iron, IAB-sLM	Buchwald, V. F., 1975
Nagy-Vázsony	Iron, IAB-sLL	Szakáll-Gatter-Szendrei, 2005
Bahjoi	Iron, IAB-sLL	Buchwald, V. F., 1975
Deport	Iron, IAB-sLL	Buchwald, V. F., 1975
Goose Lake	Iron, IAB-sLL	Buchwald, V. F., 1975
Toluca	Iron, IAB-sLL	Am Min, 1974
Tazewell	Iron, IAB-sLH	Buchwald, V. F., 1975
Freda	Iron, IAB-sLH	Edward R. D. Scott, 1974
Hassi-Jekna	Iron, IAB-sHL	Buchwald, V. F., 1975
Magnesia	Iron, IAB-sHL	Buchwald, V. F., 1975
Campo del Cielo	Iron, IAB-MG	Buchwald, V. F., 1975
Youndegin	Iron, IAB-MG	Buchwald, V. F., 1975
Odessa	Iron, IAB-MG	Buchwald, V. F., 1975
Canyon Diablo	Iron, IAB-MG	Scott, E.R.D., 1971; Anthony, J.W., 1995
Allan Hills A77307 (ALHA77307)	CO3.0	Brearley, A. J., 1998
Semarkona	LL3.0	Taylor, G. J., 1981

удалось обнаружить уникальную металлическую частицу размером 350 на 1000 мкм (рис. 1а), содержащую камасит, тэнит и редкий минерал хаксонит (рис. 1б). В этой частице также наблюдаются такие структурные составляющие, как зональный тэнит и мартенсит. Включение минерала хаксонит размером

несколько мкм располагается в тэнитном зерне вблизи границы тэнит/камасит. При больших увеличениях (рис. 2) в этом минерале наблюдаются светлые высоконикелевые частицы в темной матрице. Данные EDS выявили различное содержание никеля Ni и железа Fe в этих областях. В темной матрице содержится

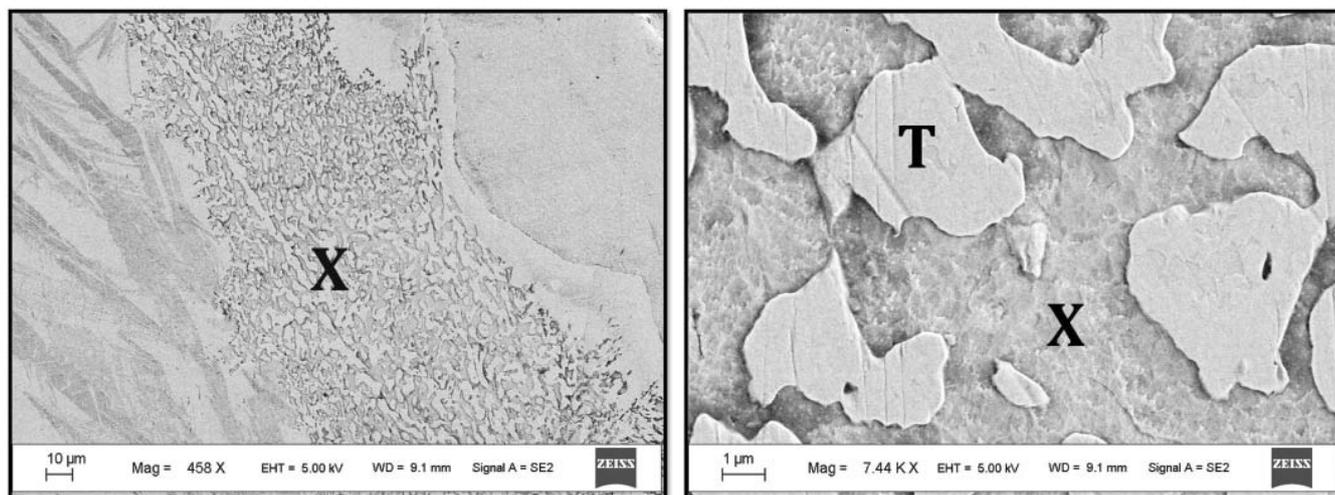


Рис. 2. Электронная микрофотография минерала хаксонит при разных увеличениях: X – хаксонит; T – тэнит

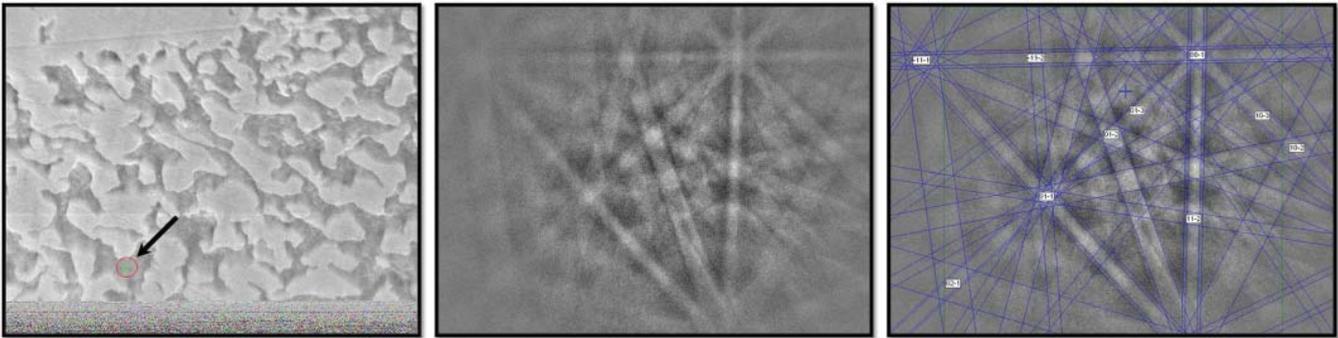


Рис. 3. Идентификация минерала хаксонит с помощью приставки EBSD: а) анализируемый участок; б) линии Кикучи участка (а); в) сравнение с карбидом хрома Fe_{23}C_6

87 вес. % Fe и 5 вес. % Ni, в светлых частицах – 43 вес. % Fe и 53 вес. % Ni.

На рис. 3 представлены результаты исследования с помощью метода дифракции обратно отраженных электронов (EBSD). Дифракционные картины Кикучи показали, что светлые высоконикелевые частицы имеют решетку тэнита, а темная матрица – решетку карбида хрома Cr_{23}C_6 , близкую по своим параметрам к решетке хаксонита [Scott, 1971].

Как отмечается в работе [Scott, 2012], графит и карбиды в метеоритах выделяются после завершения кристаллизации при распаде твердых растворов. Максимальная растворимость углерода в камасите в 10 раз меньше, чем в тэните и растворимость углерода в обеих фазах снижается с уменьшением температуры. Карбиды формируются при низких температурах после камасита и шрейберзита, по-видимому, одними из последних фаз. Более предпочтительным для зарождения является когениит, однако, иногда в железных метеоритах встречаются оба карбида (когениит и хаксонит). В работе [Fang, 2010], посвященной моделированию карбида Fe_{23}C_6 , на основе модели параметров решетки хаксонита и тэнита предполагается, что хаксонит может зародиться в тэните. Структура на рис. 2б, состоящая из зерен тэнита в матрице хаксонита, подтверждает гипотезу Фанга о зарождении хаксонита в тэните.

Есть мнение, что в некоторых железных метеоритах графит может формироваться в результате распада карбидов из-за ударного нагрева [Scott, 2012]. В исследуемом образце фрагмента метеорита Челябинск графит обнаружен не был.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-35-21164 мол_а_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В. Н., Белогуб Е. В., Блинов И. А. и др. Петрография, минералогия и строение метеорита Челябинск. Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции. Челябинск, 2014. 694 с.
2. Галимов Э. М., Колотов В. П., Назаров М. А. и др. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции. Челябинск, 2014. 694 с.
3. Badyukov D. D., Raitala J., Kostama P., Ignatiev A. V. Chelyabinsk Meteorite: Shock Metamorphism, Black Veins and Impact Melt Dikes, and the Hugoniot // *Petrology*. 2015. V. 23. P. 103–115.
4. Fang C.M., van Huis M.A., Sluiter M.H.F., Zandbergen H.W. Stability, structure and electronic properties of $\gamma\text{-Fe}_{23}\text{C}_6$ from first-principles theory // *Acta Materialia*. 2010. V. 58. P. 2968–2977.
5. Grokhovsky V. I., Kohout T., Gritsevich M., Koneva E. V. Physical properties, structure and fracturing of the Chelyabinsk LL5 meteorite body // *Meteorit. & Planet. Sci.* 2014. V. 49. P. 5364.
6. Handbook of Mineralogy. Mineral Data Publishing, version 1, 2001–2005. <http://rruff.info/doclib/hom/haxonite.pdf>, 6.10.2015.
7. Harries D. and Langenhorst F. Haxonite from 25143 Itokawa and its implications for metamorphic parent body fluids // *Meteorit. & Planet. Sci.* 2014. V. 49. P. 5136.
8. Scott E. R. D. New carbide, $(\text{Fe}, \text{Ni})_{23}\text{C}_6$, found in Iron Meteorites // *Nature Physical science*. 1971. V. 229. P. 6–62.
9. Scott E. R. D., Goldstein J. I. Occurrence of carbides and graphite in Iron Meteorites and origin of C-rich Irons // 43rd Lunar & Planetary Science Conference. 2012. P. 671.

ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН «ГЕОАНАЛИТИК»: ОПЫТ РАБОТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, www.geoanalyst.ru

ЦКП «Геоаналитик» – многопрофильный исследовательский центр, оснащенный современным научно-аналитическим оборудованием и разнообразными физико-химическими методиками, которые позволяют получать количественную информацию о химическом (элементном и изотопном) и фазовом составе, параметрах кристаллической и электронной структуры, типе и концентрации дефектов структуры, оптических свойствах природных и синтетических материалов – минералов, пород, руд, разнообразных химических соединений, техно- и биогенных объектов, а также природных и питьевых вод. Применяется масс-спектрометрический анализ горных пород, минералов, почв, донных отложений, включающий химическое разложение твердых проб; масс-спектрометрический анализ изотопного состава Pb, Sm, Nd, Rb, Sr в минералах и горных породах; рентгенофлуоресцентный анализ содержания химических элементов в горных породах, рудах, минералах, др.; электронно-зондовый микроанализ состава, интенсивности обратно-рассеянных и вторичных электронов, катодолюминесценции минералов и горных пород в полированных шлифах и сборках; локальное химическое микрозондовое датирование U-Th-содержащих минералов; сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским энергодисперсионным анализом состава и анализом картин дифракции обратно-рассеянных электронов; рентгеноструктурный и полуколичественный рентгенофазовый анализ, в том числе сложных смесей, содержащих

глинистые минералы; методы твердотельной спектроскопии минералов (инфракрасная, рамановская, ЭПР, катодолюминесцентная).

ЦКП «Геоаналитик» аккредитован Федеральным агентством по техническому регулированию на техническую компетентность при проведении качественного и количественного анализа химического и фазового состава горных пород и минералов различного состава, почв, грунтов, донных отложений, кварцевого сырья, природного и синтетического кварца, железных, титаномагнетитовых, марганцевых, железо-ванадиевых, сульфидных и хромитовых руд и продуктов их обогащения и переработки, природных и питьевых вод.

Деятельность ЦКП связана с (1) аналитическим обеспечением фундаментальных и прикладных исследований в области наук о Земле, выполняемых подразделениями УрО РАН, геолого-разведочными и горно-добывающими предприятиями уральского региона; (2) выполнением международных, федеральных и региональных проектов и программ; (3) развитием существующих и созданием новых аналитических методик; (4) образовательной деятельностью – обучением студентов и аспирантов Уральского федерального университета, проведением молодежных научных школ-конференций «Минералы: строение, свойства, методы исследования», повышением квалификации аналитиков через систему специализированных школ-семинаров по различным методам исследования минерального вещества.



Новый корпус Института геологии и геохимии, ул. акад. Вонсовского, 15 общей площадью 14500 м² с блоком чистых помещений площадью более 600 м²



В лаборатории электронно-зондового микроанализа нового корпуса Института геологии и геохимии во время посещения главой Федерального агентства научных организаций М.М. Котюковым 25 августа 2015 г.

Пользователями ЦКП являются научно-исследовательские организации, высшие учебные заведения, отраслевые институты, геолого-съёмочные экспедиции, горнодобывающие предприятия, в частности, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет», ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», ГОУ ВПО «Пермский государственный научно-исследовательский университет», ФГУП «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики» им. академика Е.И. Забабахина», ФГБУН Институт экологии растений и животных УрО РАН, ФГБУН

Институт геологии Уфимского научного центра РАН, ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана», непубличное акционерное общество «Сибирский научно-аналитический центр», ОАО «Тюменская центральная лаборатория», ОАО «Уральская геологосъёмочная экспедиция», ОАО «ЕВРАЗ КГОК» и другие.

В докладе обсуждается опыт работы ЦКП в таких областях, как взаимодействие с пользователями, проведение на базе ЦКП научных, в частности, междисциплинарных исследований, образовательная деятельность. Уделено внимание имеющимся проблемам, рассмотрены перспективы развития ЦКП.

МАГNETИТ-ИЛЬМЕНИТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРМО-ТРИАСОВЫЕ ГРАНИТОИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ ГОРНОГО АЛТАЯ (НА ПРИМЕРЕ СИНЮШЕНСКОГО И АТУРКОЛЬСКОГО МАССИВОВ)

О.А. Гаврюшкина, Н.Н. Крук

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск

Начиная с работ С. Ишихары [Ishihara, 1977] среди гранитоидов традиционно выделяются две контрастных серии: магнетитовая и ильменитовая (без магнетита), маркирующие, соответственно, высокую и/или низкую активность кислорода в процессе гранитообразования. Эти особенности акцессорной минерализации в целом неизменны в ходе формирования и эволюции гранитоидных магм, хотя окисление или восстановление может быть проявлено локально вследствие дегазации или ассимиляции вмещающих пород [напр., Ishihara and Wang, 1999]. Как правило, окисленный характер и, соответственно, магнетитовая специализация присущи гранитоидам I-типа, широко распространенным в островных дугах и на активных окраинах континентов, а восстановленный характер и обилие ильменита – для коллизионных и внутриплитных гранитоидов S- и A-типов соответственно [Loiselle and Wones, 1979].

Тем не менее, существует довольно большое количество разнообразных гранитоидов, в которых одновременно присутствуют и магнетит и ильменит. В частности, одновременное наличие этих двух минералов характерно для гранитоидов крупных изверженных провинций складчатых поясов, которые характеризуются широкими вариациями геохимических и изотопных характеристик, отражающих многообразие источников, условий и механизмов формирования гранитоидных магм. В этом случае одновременное присутствие в породах Fe-Ti окислов, маркирующих различные значения $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{O_2} , может объясняться различными причинами.

В данной работе излагаются результаты исследования гранитоидов Синюшенского и Атуркольского массивов Горного Алтая. Оба массива имеют пермо-триасовый возраст (248 ± 1 и 240 ± 2 млн лет соответственно, Ar-Ar определения по биотиту) и входят в состав Сибирской крупной изверженной провинции, обусловленной активностью мантийного плюма [Добрецов, 1997].

Синюшенский массив расположен в северо-западной части Горного Алтая. В северной части вмещающими породами для него являются позд-недевонские гранитоиды усть-беловского и боровлянского комплексов, а в западной, южной и восточ-

ной – терригенные и терригенно-карбонатные толщи раннего-среднего палеозоя. Интрузив практически нацело сложен порфиroidными биотитовыми лейкократовыми гранитами. Атуркольский массив, находящийся в юго-восточной части Горного Алтая, в зоне сочленения его со структурами Западного Саяна прорывает позднекембрийские – раннеордовикские песчано-сланцевые отложения арташской свиты. В западной и восточной частях отмечены интрузивные контакты гранитоидов с вулканогенно-осадочными толщами среднего девона. В составе Атуркольского интрузива преобладают грубозернистые порфиroidные биотитовые монцогранодиориты и меланократовые монцограниты. По особенностям вещественного состава гранитоиды обоих массивов соответствуют породам I-типа, обнаруживающим лишь крайне слабые признаки «внутриплитной» природы [Владимиров и др., 1997; Granitoids..., 2014; Гаврюшкина и др., 2014; Крук и др., 2015].

Минеральный состав гранитоидов практически идентичен: основные породообразующие минералы – кварц, калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз (альбит-олигоклаз), биотит, в породах Атуркольского массива спорадически встречается амфибол. Акцессорная минерализация также, в общем, однотипна и представлена цирконом, апатитом, сфеном, монацитом (а в атуркольских гранитоидах – также ортитом) и Fe-Ti окислами. Для пород обоих массивов характерно одновременное присутствие магнетита и ильменита.

В гранитах Синюшенского массива магнетит и ильменит присутствуют в приблизительно равных количествах. Ильменит образует кристаллы размером от 100 до 600 мкм в поперечнике, нередко хорошо огранённые. Зёрна ильменита являются включениями в кварце, биотите, плагиоклазе и в краевых частях крупных вкрапленников калиевого полевого шпата. Магнетит встречается в виде зерен (размером 50–300 мкм) с кристаллографическими очертаниями, а также в виде тонких ламелей в крупных кристаллах ильменита, вероятнее всего представляющих собой структуры распада твёрдых растворов. Включения магнетита наблюдаются в краевых зонах крупных вкрапленников калиевого полевого шпата, во всех породообразующих минералах, а также в ильмените.

Часто встречаются сростания кристаллов магнетита и ильменита, в таких случаях, кристаллы магнетита оказываются более идиоморфными.

Таким образом, ильменит в гранитоидах Синюшенского массива кристаллизовался несколько позже магнетита, однако образование обоих минералов отвечает раннемагматической стадии.

В гранитоидах Атуркольского массива магнетит встречается гораздо чаще ильменита. Он, как правило, образует идиоморфные кристаллы, размером от 30 мкм до 1 мм, представляющие собой включения в пороодообразующих и акцессорных минералах. В полевых шпатах, кварце и в интерстициях между ними зерна магнетита имеют размер от 100 мкм до 1 мм, хорошо огранены и однородны по составу. Скопления мелких (до 100 мкм) идиоморфных кристаллов магнетита часто отмечаются по периферии лейст биотита. Аналогичные зерна наблюдаются в центральных зонах клиновидных кристаллов титанита; также отмечены находки зональных идиоморфных зерен ортита, внутри которых заключен магнетит, имеющий кристаллографические очертания. Ильменит в виде самостоятельных включений в пороодообразующих и акцессорных минералах отсутствует. Он встречен в породах лишь в виде выделений неправильной формы размером 50–200 мкм, имеющих неоднородную структуру и состав: на фотографиях, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, видно, что эти выделения представляют собой тесные сростания магнетита и ильменита, причем ни тот ни другой не имеют кристаллографических очертаний.

Таким образом, в гранитоидах Атуркольского массива магнетит является первично-магматическим Fe-Ti окислом, а образование ильменита, вероятнее всего, связано с поздними стадиями кристаллизации гранитоидной магмы.

Описанные в породах Синюшенского и Атуркольского массивов различия в онтогенических взаимоотношениях Fe-Ti окислов, отражающие последовательность их кристаллизации, указывают на различные условия формирования и кристаллизации магм.

Расплавы гранитоидов Синюшенского массива кристаллизовались при умеренной активности кислорода в условиях, когда было возможно сосуществование магнетита и ильменита (буфер Ni-NiO, $\log f_{O_2} \approx -15$ [Wones, Eugster, 1965]). Кристаллизация гранитоидов Атуркольского массива происходила в более окисленных условиях, когда магнетит был стабильной Fe-Ti фазой, кристаллизовавшейся совместно с титанитом. На завершающей стадии кристаллиза-

ции произошло понижение активности кислорода (до уровня, соответствующего буферу Ni-NiO), что привело к совместному росту магнетита и ильменита. Возможной причиной понижения активности кислорода в этом случае было взаимодействие расплава с породами рамы, значительная часть которых представлена океаническими базальтами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров А.Г., Пономарева А.П., Шокальский С.П., Халилов В.А., Костицын Ю.А., Пономарчук В.А., Руднев С.Н., Выставной С.А., Крук Н.Н., Титов А.В. Позднепалеозойский – раннемезозойский гранитоидный магматизм Алтая // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 4. С. 715–729.
2. Гаврюшкина О.А., Крук Н.Н., Шокальский С.П., Руднев С.Н. Минералогия и геохимия раннетриасовых гранитоидов Атуркольского интрузива (Горный Алтай) // Материалы научного совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса: от океана к континенту», 15–18 октября 2014 г. Иркутск. 2014. С. 71–73.
3. Добрецов Н.Л. Пермо-триасовые магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма // Доклады РАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 220–223.
4. Крук Н.Н., Гаврюшкина О.А., Шокальский С.П., Травин А.В. Минералогия, геохимия и условия формирования пермо-триасовых внутриплитных гранитоидов Синюшенского массива (Горный Алтай) // в печати. 2015.
5. Granitoids of the North-West Altai. // Field excursion guide «Granites and Earth evolution». Novosibirsk: PH SB RAS. 2014. 83 p.
6. Ishihara S. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks // Mining Geology. 1977. V. 27. P. 293–305.
7. Ishihara S., Wang P.A. The ilmenite-series and magnetite-series classification of the Yanshanian granitoids of South China // Bulletin of Geological Survey of Japan. 1999. V. 50. P. 661–670.
8. Loiselle M.C., Wones D.R. Characteristics and Origin of Anorogenic Granites // Geological Society of America Abstracts with Programs. 1979. V. 11. 468 p.
9. Wones D.R., Eugster H.P. Stability of biotite – experiment theory and application // American Mineralogist. 1965. V. 50. No. 9. P. 1228–1272.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕЗОРБЦИИ ГИДРОКСИЛАПАТИТА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПРОТОТИПА СИНОВИИ В ПРИСУТВИИ ГЛИЦИНА

С.А. Герк, О.А. Голованова, В.Н. Одажиу

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, gerksa_11@mail.ru

Костная ткань представляет собой композиционный материал на основе ультрадисперсного карбонатсодержащего гидроксилапатита $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{3-x-y}(\text{OH})_{2-x}$, аморфного фосфата и белка коллагена с многоуровневой структурной организацией компонентов [Баринов, 2005]. Коллаген находится внутри костной ткани в виде микроволокон диаметром от 100 до 2000 нм. Коллаген – это белок, первичная структура которого складывается из повторяющихся последовательностей триплетов аминокислот глицин-Х-У, где Х и У позиции чаще заняты, соответственно, аминокислотами пролином и гидроксипролином. Другие органические компоненты костного матрикса (белки – в основном альбумины, полисахариды, липиды и т.д.) представлены в меньших количествах, однако оказывают значительное влияние на процессы костного ремоделирования [Martin, 1999]. В силу сходства химического состава, материалы на основе гидроксилапатита, модифицированные органическими веществами (аминокислотами, белками, полисахаридами и т.д.), находят широкое применение в медицине при операциях по восстановлению целостности поврежденной кости. Перспективным направлением в получении подобных биоматериалов является синтез в условиях имитирующих биологическую минерализацию (биомиметический синтез) [Россева, 2010], в том числе, на основе модельных растворов биологических жидкостей. Присутствие органической добавки при биомиметическом синтезе позволяет получить органо-минеральные наноконпозиты с различной резорбируемостью *in vivo*.

Цель работы: изучение влияния содержания глицина на растворимость наноразмерного гидрокси-

лапатита, синтезированного из прототипов суставной синовиальной жидкости (синовии) человека в присутствии данной аминокислоты.

Методика эксперимента. Синтез гидроксилапатита проводился из прототипов, соответствующих по ионно-электролитному составу, рН ($\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$) и ионной силе синовиальной жидкости человека [Матвеева, 2007; Збарский, 1972]. Пересыщение (S) по ионам Ca^{2+} и HPO_4^{2-} составляло пятьдесят. Осаждение твердой фазы проводилось при следующем содержании глицина: 0; 2,5; 6; 12; 18 г/л. Приливание раствора, содержащего анионы, к раствору с катионами кальция и магния, а также органическую добавку, осуществлялось по каплям (со скоростью 1 капля в сек.). После чего проводилась корректировка кислотности модельного раствора 10 %-ным раствором HCl до значения $\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$. Кристаллизация гидроксилапатита осуществлялась при 20–23 °С в течение 7 суток.

Проведено изучение морфологии частиц и фазового состава полученных осадков [Герк, 2015].

Изучение резорбции полученных образцов проводилось путем их динамического растворения при постоянном перемешивании в физиологическом растворе 0,9 %-ного хлорида натрия ($\text{pH} \approx 7$) и в ацетатном буфере ($\text{pH} = 4,75$) при комнатной температуре (17–20 °С) и 37 °С. Через определенные промежутки времени ($\tau = 0$ –90 мин) с помощью прямой потенциометрии фиксировали значение кислотности среды и показателя концентрации ионов кальция в растворе. На заключительном этапе эксперимента проводилось взвешивание высушенной не растворившейся твердой фазы. На основе полученных экспериментальных данных были получены кинетические кривые и про-

Таблица 1. Скорости процесса растворения образцов в NaCl и в ацетатном буферном растворе при комнатной температуре и 37 °С, синтезированных при разных концентрациях добавки глицина в модельном растворе

Концентрация глицина, г/л	Скорость $\times 10^3$, мин ⁻¹		
	NaCl 37 °С	Ацетатный буферный раствор	
		комнатная температура	37 °С
0	4,8	11,5	-
2,5	3,0	5,2	6,4
6,0	5,1	5,4	-
12,0	5,3	7,2	-
18,0	5,4	7,6	8,3

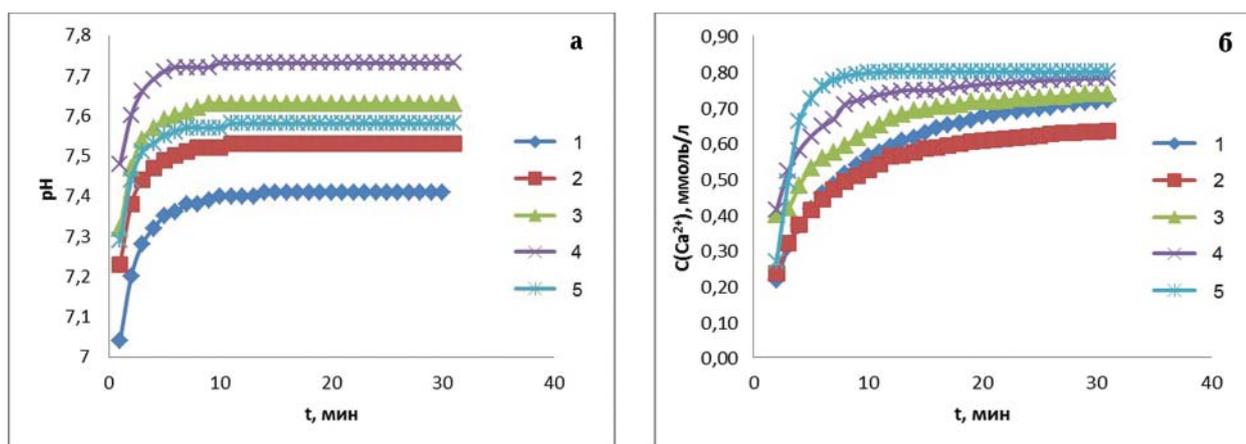


Рис. 1. Зависимости pH (а) и концентрации ионов Ca^{2+} (б) от времени растворения в физиологическом растворе NaCl (pH = 7,4) при содержании глицина в модельном растворе, г/л: 0 (1); 2,5 (2); 6 (3); 12 (4); 18 (5)

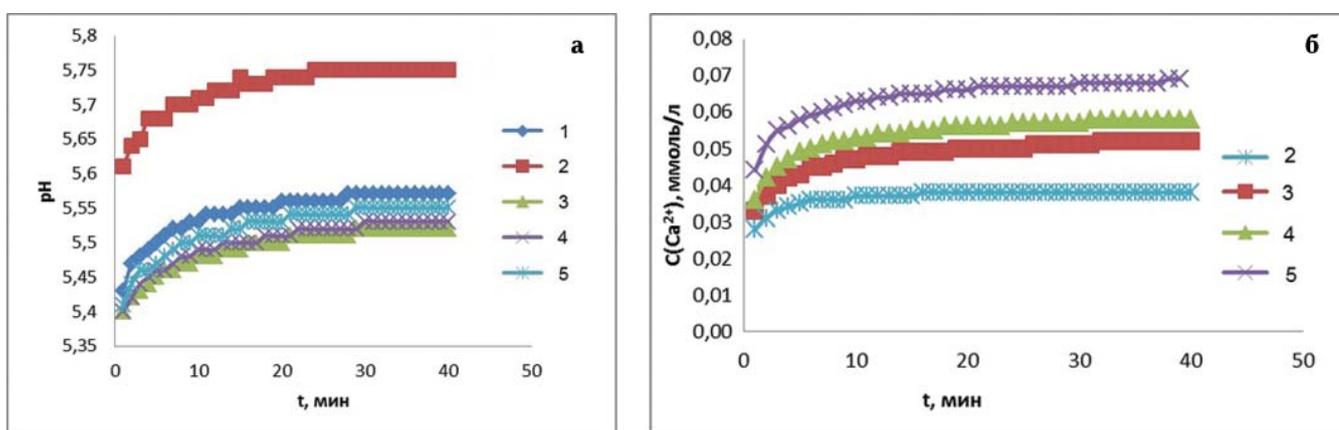


Рис. 2. Зависимости pH (а) и концентрации ионов Ca^{2+} (б) от времени растворения в ацетатном буферном растворе (pH = 4,75) при содержании глицина в модельном растворе, г/л: 0 (1); 2,5 (2); 6 (3); 12 (4); 18 (5)

ведена их математическая обработка по алгоритму, описанному в работе [Измайлов, 2012].

Результаты и их обсуждение. Установлено, что присутствие добавки глицина в модельном растворе не оказывает влияния на фазовый состав синтезированных образцов [Герк, 2015]. Все полученные осадки однофазны и представлены карбонатсодержащим гидроксилapatитом, размеры кристаллитов которого составляют не более 1 нм. Нами доказано, что глицин при содержании 6 и 12 г/л оказывает ингибирующее действие на рост кристаллов гидроксилapatита. Выявлено, что при максимальных концентрациях глицина (12 и 18 г/л) в прототипе синовии, происходит кристаллизация более крупных и менее кристаллических твердых фаз с большим содержанием карбонат-ионов [Герк и др., 2015].

Анализ кинетических кривых (рис. 1, 2) показал, что начальная стадия (в основном до 5–10 мин.) процесса растворения синтезированных образцов является линейной функцией ($C_{\text{Ca}^{2+}} = f(t)$), с течением времени кинетика подчиняется экспоненциальной зависимости.

Выявлено, что при растворении образцов в физиологическом растворе NaCl происходит увеличение значения водородного показателя при концентрации глицина в модельном растворе более чем 6 г/л (рис. 1а, б). Равновесная концентрация ионов кальция в растворе тем больше, чем выше концентрация аминокислоты в модельном маточном растворе при синтезе гидроксилapatита. При максимальных концентрациях (12 и 18 г/л) кинетическая кривая выходит на плато с большей скоростью и за более короткий промежуток времени (табл. 1, рис. 1б), что коррелирует с данными об уменьшении кристалличности данных образцов.

Анализ кинетических кривых процесса растворения полученных осадков в слабокислых условиях (pH = 4,75) показал, что образцы, синтезированные при максимальных концентрациях глицина, растворяются в узком диапазоне pH = 5,4–5,55. При этом концентрация ионов кальция в растворе (рис. 2б) и скорость растворения (табл. 1) модифицированных органической добавкой образцов уменьшается примерно в 10 и 2 раза. Среди таких осадков с наибольшей скоростью растворяются образцы низкой кристалличности (12 и 18 г/л).

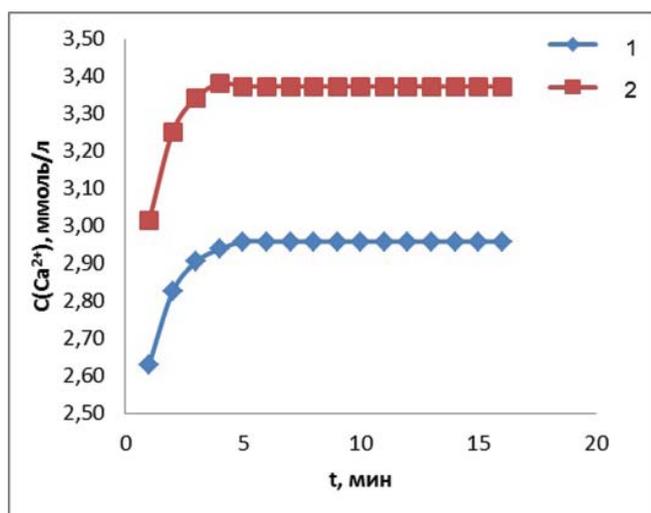


Рис. 3. Кинетические кривые растворения образцов с добавкой глицина при 37 °С в ацетатном буферном растворе при содержании глицина в модельном растворе, г/л: 2,5 (1); 18 (2)

Для крайних концентраций глицина (2,5 г/л и 18 г/л) далее была изучена кинетика растворения образцов в ацетатном буферном растворе при температуре 37 °С. Установлено, что с повышением температуры возрастает начальная скорость растворения осадков (табл. 1), концентрация ионов кальция в растворе возрастает при этом в 2–3 раза (рис. 3). Процесс растворения гидроксилапатита, синтезированного при содержании 18 г/л глицина, характеризуется меньшим значением энергии активации (для 2 г/л глицина – 59,3 кДж/моль, для 18 г/л – 43,5 кДж/моль).

Таким образом, показано, что присутствие глицина в модельном растворе оказывает ингибирующее действие на процесс кристаллизации гидроксилапатита. При максимальных концентрациях органической добавки (12 и 18 г/л) происходит осаждение

карбонатсодержащего гидроксилапатита низкой кристалличности, для которого характерна наибольшая растворимость в слабокислых условиях, при которых начинается резорбция костной ткани или имплантата остеокластами, а также при физиологическом значении pH биожидкостей, при котором происходит остеогенез костного матрикса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005. 204 с.
2. Герк С.А., Голованова О.А., Одажиу В.Н. Кристаллизация фосфатов кальция из прототипа синовиальной жидкости в присутствии глицина // XIII Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии». М.: Интерконтакт наука. 2015. С. 793–797.
3. Збарский М.И., Иванов И.И., Мордашев С.В. Биологическая химия. Л.: Медицина, 1972. 582 с.
4. Измайлов Р.Р., Голованова О.А. Растворимость гидроксилапатита и карбонатгидроксилапатита, полученных из модельного раствора синовиальной жидкости человека // Вестник Омского университета. 2012. № 4 (66). С. 109–113.
5. Матвеева Е.Л. Биохимические изменения в синовиальной жидкости при развитии дегенеративно-дистрофических процессов в коленном суставе: Автореф. дис. канд. био. наук. Тюмень, 2007. 24 с.
6. Россеева Е. В. Кристаллохимия и морфогенезис природных и биомиметических апатит-(CaF)-органических композитов: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург, 2010. 209 с.
7. Martin R.B. Bone as a Ceramic Composite Material // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 7. № 1. P. 5–16.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ МАГНЕТИТОВЫХ МИКРОСФЕР ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПОРОД

М.С. Глухов, Р.Х. Сунгатуллин, Б.М. Галлиулин

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань,
Gluhov.mixail2015@yandex.ru, Rafael.Sungatullin@kpfu.ru, taubulat@gmail.com

Интерес к изучению магнетитовых микросфер (размер до 1 мм в поперечнике) связан с возможностью определения влияния земных и космических процессов на биотические кризисы в фанерозойской истории, перспективностью получения дополнительного метода корреляции разнофациальных толщ глобального, регионального и местного масштабов. Ранее авторами изучались морфология микросфер и химические особенности их поверхностей на примере из каменноугольных пород Предуральяского прогиба и Прикаспийской впадины [Глухов, Сунгатуллин, 2015; Сунгатуллин и др., 2014; Сунгатуллин и др., 2015]. Важным представляется исследование разнообразного и достаточно сложного внутреннего строения микросфер, которое может помочь расшифровать их генезис.

Для изучения внутреннего строения нами изготовлены поперечные срезы (шлифы) магнетитовых микросфер из каменноугольных (московских) отложений востока Восточно-Европейской платформы. На полированной поверхности проводились микрозондовые исследования с получением непрерывного поперечного геохимического профиля (рис. 1, 2), а также анализов в отдельных точках. У полых микросфер корочка представлена преимущественно магнетитом, а во внутренней части в незначительном количестве присутствуют Si, Al, Ca, Mg, K (рис. 1). В некоторых микросферах намечается увеличение содержания железа от центра к поверхности, что может указывать на переход магнетит-вюстит-самородное железо (?). Проведенная статистическая обработка (корреляционный,

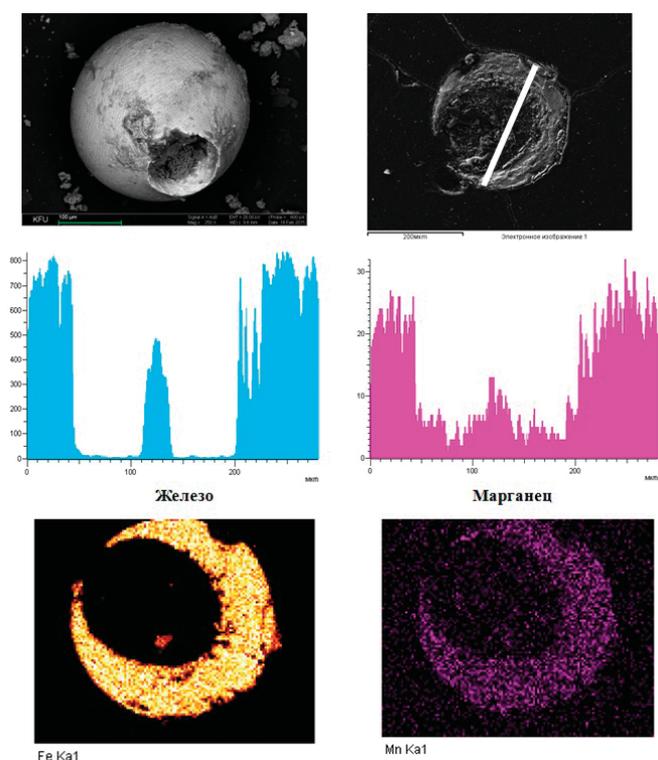


Рис. 1. Полая магнетитовая микросфера и полированный шлиф.

Скважина 33 (Усть-Черемшанская), глубина 1008–1013 м, московский ярус.

Белая линия сверху – геохимический профиль.

В середине – распределение железа и марганца по профилю, внизу – характеристическое излучение железа и марганца в шлифе

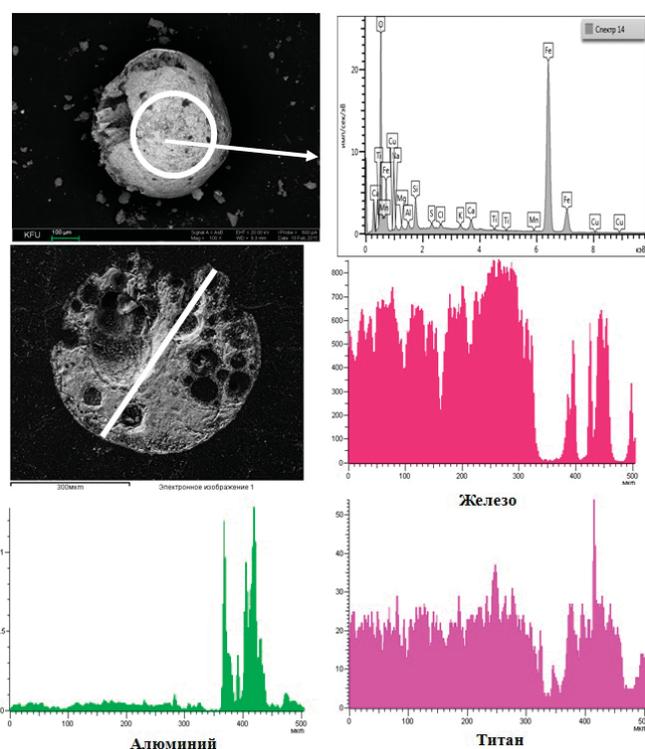


Рис. 2. Магнетитовая микросфера из отложений московского яруса.

Скважина 33 (Усть-Черемшанская), глубина 1001–1008 м.

Вверху – полая микросфера: белая окружность – область выполнения анализа на микросфере и его спектр, в середине – полированный шлиф с геохимическим профилем (белая линия) и распределение по нему железа, алюминия и титана

факторный и кластерный анализы) результатов по геохимическим профилям показала, что Fe либо не связано с другими элементами, либо слабо связано с Mn, Sr, Ti (рис. 2). Подтверждено, что железо отрицательно коррелирует с кислородом, что является дополнительным признаком дифференциации вещества внутри микросфер.

Таким образом, внутреннее строение микросфер в целом не отличается от минерального и химического состава их поверхности. Намечены процессы дифференциации при образовании магнетитовых микросфер. Нами будут продолжены исследования внутреннего строения микросфер с возможностью использования полученных данных для расшифровки их генезиса и применения в геологической практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глухов М.С., Сунгатуллин Р.Х. Космические микросферы в палеозойских породах Предуральского прогиба // Материалы XII международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». Москва: МГРИ–РГГРУ. 2015. С. 40–41.
2. Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Осин Ю.Н., Трифонов А.А. Космическое вещество в нефтеносных отложениях Среднего Каспия // Нефтяное хозяйство. 2014. № 9. С. 77–79.
3. Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Глухов М.С., Осин Ю.Н., Воробьев В.В. Возможности использования космических микросфер при корреляции нефтегазоносных отложений // Нефтяное хозяйство. 2015. № 2. С. 16–19.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТАХ

С.С. Гонцова, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, Е.Т. Милокова

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, sgoncova@gmail.com

Космонавтика достигла больших успехов, однако метеориты остаются самым доступным источником космического вещества на Земле. Их исследование позволяет получить информацию о процессах образования и дальнейшей эволюции минерального вещества в Солнечной системе.

В зависимости от соотношения железо-никелевого сплава и других минералов, все метеориты подразделяются на каменные, железокремнистые и железные. Каждая группа формировалась при разных условиях, что значительно повлияло на их минеральный состав, [Додд, 1986]. По происхождению выделяют три типа минеральных образований: конденсационные – образованные в результате конденсации в газопылевом облаке; метаморфогенные – образованные при термальном, водном и ударном метаморфизме родительских тел и экзогенные – образованные в результате земного выветривания метеоритов, [Семененко, 2012].

В работе методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии было исследовано три осколка железных метеоритов: Кампо-дель-Сьело (IAB), впервые обнаружен в 1576 г. на севере Аргентины, Сихотэ-Алинский (IIAB), упал

12 февраля 1947 г. на Дальнем Востоке в окрестностях хребта Сихотэ-Алинь и Дронино, найден в 2000 г. в Касимовском районе Рязанской области, рис. 1.

Исследование элементного состава метеоритов Кампо-дель-Сьело и Сихотэ-Алинского метеорита методом энергодисперсионного микроанализа (растровый электронный микроскоп РЭМ-106 с составной частью ЭДС-1) показало, что поверхность исследуемых образцов более чем на 90 % состоит из железа с небольшим содержанием никеля < 7 %, что соответствует составу химических групп этих метеоритов, [Maksimova, 2014].

Качественный и количественный анализ элементного состава осколка метеорита Дронино был определен с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX. Установлено, что исследуемый образец на 80 % состоит из железа с содержанием никеля ~18 %.

Структурные исследования осколков проводились на дифрактометре общего назначения «ДРОН-3» методом порошков с использованием медного излучения (Cu K_α). Съемка проводилась в интервале углов от 10° до 100° . Установлено, что минеральная матрица всех исследуемых метеоритов состоит из минерала

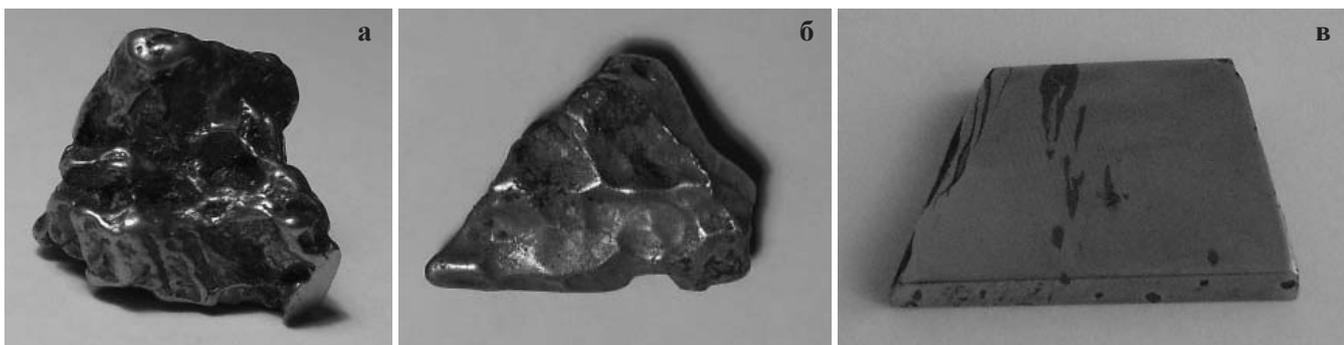


Рис. 1. Исследуемые образцы: а – осколок метеорита Кампо-дель-Сьело (2×1,5 см); б – осколок Сихотэ-Алинского метеорита (2×2,5 см); в – осколок метеорита Дронино (1,8×3 см)

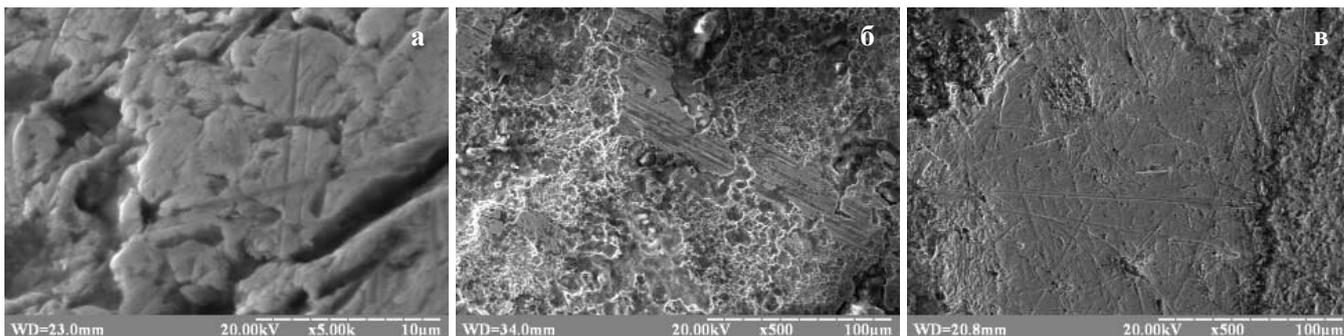


Рис. 2. Поверхность минерала камасита: а – метеорит Кампо-дель-Сьело; б – Сихотэ-Алинский метеорит; в – метеорит Дронино

Таблица 1. Расчет параметров кристаллической решетки минерала камасита

	2 θ	N _{ряд}	hkl	a, Å	Δa , Å
Метеорит Кампо-дель- Сьело	44,6	2	110	2,870	0,002
	65	4	200		
	82,35	6	211		
	98,4	8	220		
Сихотэ- Алинский метеорит	45,1	2	110	2,848	0,006
	65,7	4	200		
	82,6	6	211		
	99,24	8	220		
Метеорит Дронино	44,8	2	110	2,868	0,010
	64,4	4	200		
	82,45	6	211		
	99,17	8	220		

камасита α -(Fe,Ni) – объемно-центрированной фазы железа, имеющего конденсационное происхождение. Из минералов-конденсатов во всех образцах обнаружены также сульфиды, хромиты и фосфиды (кроме Дронино).

Параметры кубической структуры камасита исследованных образцов, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 1.

На СЭМ – изображениях образцов во вторичных электронах видна поверхность минерала камасита α -(Fe,Ni) с системами параллельных полос – линий Неймана, образовавшихся в результате ударной нагрузки, рис. 2.

Ударная нагрузка приводит также к многочисленным деформациям минерала шрейберзита Fe_2NiP . В осколках метеорита Кампо-дель-Сьело и Сихотэ-Алинском фосфид железа наблюдается также в виде хорошо сформированных кристаллов тетрагональной системы – палочкообразных кристаллов рабдита $Fe_{1,5}Ni_{1,5}P$, рис. 3.

К ударнометаморфическим образованиям относятся и другие кристаллические структуры ударного плавления: высоконикелистое железо (тэнит γ -(Fe,Ni)) и силикаты, [Семененко, 2012]. Тэнит в разных количествах был обнаружен во всех образцах метеоритов, а наличие силикатов характерно только для минеральной структуры осколка Кампо-дель-Сьело, [Гонцова, 2015].

В образце метеорита Дронино обнаружены кристаллы гидроксидов железа, образовавшиеся в результате земного выветривания. Это – гётит α -FeO(OH), лепидокрокит γ -FeO(OH) и чукановит $Fe_2[CO_3](OH)_2$, [Chukanov, 2009].

На поверхности всех осколков был обнаружен ряд хорошо сформированных монокристаллов, наноглобулярных образований и балочных микроструктур, которые являются специфическими формами неоднородности космического вещества и природу происхождения которых еще предстоит определить.

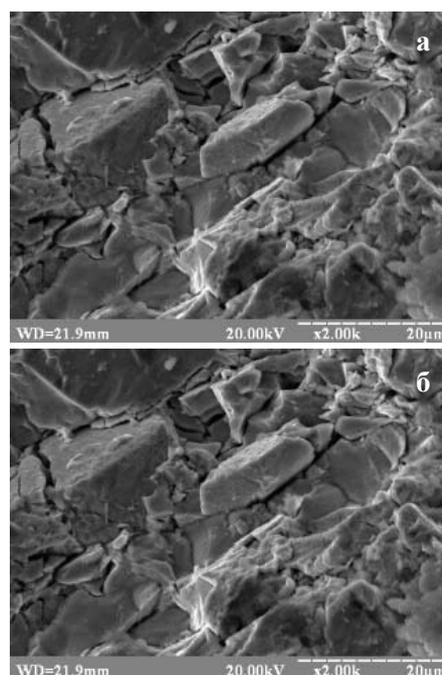


Рис. 3. Морфологический подвид минерала шрейберзита – минерал рабдит: а – метеорит Кампо-дель-Сьело; б – Сихотэ-Алинский метеорит

Наличие в метеоритах разных генетических типов минеральных образований указывает на фундаментальность процесса минералообразования в природе, начиная от процессов аккреции звездного вещества и заканчивая процессами выветривания минералов метеоритов в земных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гонцова С.С., Максимова Е.М., Наухацкий И.А. Изучение тонкой кристаллической структуры метеорита Кампо-дель-Сьело // Физическое образование в вузах. 2015. т. 21. № 1С. С. 18–19.
2. Додд Р.Т. Метеориты. Петралогия и геохимия: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 384 с.
3. Семененко В.П., Ширинбекова С.Н., Гирич С.Н., Горovenko Т.Н., Кичань Н.В. Генетические типы нанометровых зёрен минералов в метеоритах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2012. т.10. № 1. С. 1–10
4. Chukanov N.V., Pekov I.V., Levitskaya L.A., Zadov A.E. Droninoite, $Ni_3Fe^{3+}Cl(OH)_8 \cdot 2H_2O$, a new hydroxalcite-group mineral species from the weathered Dronino meteorite // Geology of Ore Deposits. 2009. V. 51. P. 767–773.
5. Maksimova E.M. Nauhatsky I.A., Hontsova S.S., Milyukova E.T. Petrography of iron meteorites on the case study of the Sikhote-Alin meteorite fragments // Scientific Notes of Taurida V.I. Vernadsky University – Series – Physics and Mathematics Sciences. 2014. V. 22 (66). No. 2.

БУБНОВАИТ $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ (ТОЛБАЧИК, ПОЛУОСТРОВ КАМЧАТКА, РОССИЯ)

Л.А. Горелова^{1,2}, Л.П. Вергасова³, С.В. Кривовичев^{1,2}, Е.Ю. Авдонцева¹, С.В. Москалева³,
Г.А. Карпов³, С.К. Филатов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

²Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский

Бубновайт – новый минерал состава $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ – был найден в образцах вулканической фумаролы на северо-северо-восточном склоне нового конуса Набоко [Самойленко и др.; 2012] Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН 2012–2013 гг. Минерал образовался на глубине 30 см при температуре более 500 °С в ассоциации с афтиталитом $K_3Na(SO_4)_2$ и тенардитом Na_2SO_4 .

Бубновайт образует хорошо ограненные дендритные агрегаты ~0.1 мм, состоящие из игольчатых или уплощенных псевдогексагональных светло-голубых кристаллов размерами до 0.04 мм. Кристаллы прозрачные, цвет черты (порошка) белый, блеск стеклянный, предполагаемая по аналогии с афтиталитом и тенардитом твердость по шкале Мооса 2–3, вычисленная рентгеновская плотность 2.655 г/см³. После длительного пребывания на воздухе бубновайт мутнеет и приобретает молочно-белый оттенок. Минерал оптически одноосный отрицательный: $\omega = 1.492(2)$, $\epsilon = 1.489(2)$. Химический состав определен электронно-микронзондовым анализом; эмпирическая формула, рассчитанная на $O = 24$ по семи анализам, имеет вид $Na_{7.65}K_{2.05}(Ca_{0.67}Mg_{0.11}Cu_{0.13}Zn_{0.09}Pb_{0.06})_{\Sigma 1.06}S_{6.03}O_{24}$ и близка к идеализированной $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$.

Бубновайт тригональный, $P31c$, $a = 10.804(3)$, $c = 22.011(6)$ Å, $V = 2225.0(15)$ Å³, $Z = 4$. Основные диагностические линии дебаеграммы ($I/d/hkl$): 80/3.943/023, 35/2.894/026, 62/2.868/033, 91/2.7178/034, 100/2.7067/220, 10/2.6466/018, 21/1.9695/046. Кристаллическая структура расшифрована прямыми методами и уточнена до R -фактора 0.078 на основе 1729 независимых рефлексов. Структура содержит три симметрично независимые позиции К, семь позиций S, одну Са

и восемь позиций Na и может быть описана в терминах упаковки катионов Na, K и Ca, образующих гексагональные плотноупакованные слои в плоскости (001). В некоторых катионных позициях наблюдается значительное разупорядочение, с которым связаны высокие амплитуды смещений, наблюдаемых для отдельных позиций атомов кислорода в тетраэдрах SO_4 . Катионные слои образуют двенадцатислойную упаковку с последовательностью [АВАВАС'АВАСАВ'], где А, В и С – традиционные обозначения позиций атомов в плотнейших упаковках.

Минерал назван в честь Риммы Сергеевны Бубновой, д.х.н., заведующей лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, за ее важный вклад в развитие кристаллохимии кислородных соединений (боратов, боросиликатов, ванадатов, силикатов и т.п.), многие из которых встречаются в продуктах эксгальационной деятельности вулканов [Вергасова, Филатов; 2012].

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойленко С.Б., Мельников Д.В., Магуськин М.А., Овсянников А.А. Начало нового трещинного Толбачинского извержения в 2012 г // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2012. № 2. Вып. № 20. С. 20–22.
2. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2012 № 5. С.3–12.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КЛИНОФЕРРОСИЛИТА FeSiO_3 ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А.А. Дьяченко¹, А.О. Шориков^{1,2}, А.В. Лукьянов^{1,2}, В.И. Анисимов^{1,2}

¹Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Мантия Земли состоит из большого числа минералов различного состава, в то время как ее основная часть, которую в общем называют нижней частью мантии, в основном состоит из перовскита $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$. По некоторым оценкам перовскит составляет до 80 % объема нижней части земной мантии [Ito 1987], благодаря чему вызывает большой научный интерес. Понимание физических свойств соединений, образующих земную мантию, является очень важной задачей.

Экспериментальные исследования утверждают, что богатый железом представитель ряда пироксенов FeSiO_3 может быть синтезирован при температуре около 1000 °С и давлении 2–8 ГПа. FeSiO_3 может находиться в орторомбической *Pbca* или двух моноклинных структурах *P2₁/c* и *C2/c* [Hugh-Jones, 1994; Sueno, 1984]. Последняя фаза стабильна при температурах выше 1000 °С и давлениях выше 6 ГПа, что делает ее подходящей для условий нижней части мантии. На данный момент большинство исследований посвящено перовскиту и орторомбическим структурам $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$. Известно, что железо в перовските испытывает спиновый переход при давлениях, соответствующих условиям нижней мантии земли. Эффект давления на ферросилит в орторомбической структуре ранее был исследован методами теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT). Различные исследования сообщают о нескольких возможных давлениях спинового перехода, таких как 9 ГПа и 77 ГПа [Bengtson, 2008], 130 ГПа [Yan, 2012], 284 ГПа [Stackhouse, 2007] и 1 Тпа [Cohen, 2007]. Все вышеперечисленные работы свидетельствуют о металлическом поведении ионов Fe^{2+} , как и ожидалось для DFT.

В данной работе для исследования влияния давления и температуры на электронные и магнитные свойства ферросилита в моноклинной структуре был использован метод DFT+DMFT, объединяющий теорию функционала плотности с теорией динамического среднего поля (Dynamical Mean Field Theory – DMFT). Известно, что данный метод корректно описывает магнитное состояние и воспроизводит спиновый переход и переход металл изолятор под давлением за счет учета динамических электронных

корреляций во множестве оксидных соединений, таких как MnO [Kunes 2008], FeO [Shorikov 2010], Fe_2O_3 [Kunes 2009] и т.д.

Невзаимодействующий DFT Гамильтониан был рассчитан в пакете Quantum ESPRESSO, *3d*-орбитали железа и *2p*-орбитали кислорода были спроектированы с помощью функций Ванье. Величины прямого кулоновского *U* и обменного хундовского *J* взаимодействий были рассчитаны в ходе constrain-LDA расчетов. Полученные величины прямого Кулоновского взаимодействия для обоих ионов железа возрастают с 3.27 и 1.18 эВ при нормальном давлении до максимальных 6.63 эВ для первого иона железа Fe1 при 80 ГПа, 6.95 эВ для второго иона железа Fe2 при 120 ГПа, и начинают спадать до 4.69 и 6.08 эВ при максимально рассчитываемых 150 ГПа. Величина обменного хундовского взаимодействия оказалось равной 1.0 эВ при всех рассчитываемых давлениях. Для решения квантовой примесной задачи DMFT использовался солвер квантового Монте-Карло в непрерывном времени с разложением по гибридизации (Continuous time quantum Monte-Carlo hybridization expansion [Werner, 2006]). Спектральные функции были рассчитаны с помощью Метода Максимальной Энтропии (Maximum Entropy Method). Расчеты проводились при температуре 1200 К и давлениях от нормального до 150 ГПа.

За основу расчетов была взята экспериментально измеренная кристаллическая структура моноклинного *C2/c* ферросилита [Hugh-Jones, 1994]. Элементарная ячейка клиноферросилита содержит 20 атомов, включающая два типа ионов железа: Fe1 и Fe2, образующихся вследствие различных искаженных кислородных октаэдров, окружающих их. Вследствие, *3d*-состояния железа октаэдрическим окружением вырождаются в $(a_{1g} - e_g')$ и e_g орбитали. Спектральные функции для обоих ионов железа при нормальном и максимально рассчитанном давлении 150 ГПа приведены на рис. 1. При нормальном давлении оба иона железа находятся в металлическом состоянии. Это вызвано малой величиной параметра прямого Кулоновского взаимодействия *U* при нормальном давлении, при повышении давления до 20 ГПа на спектральных функциях обоих ионов железа откры-

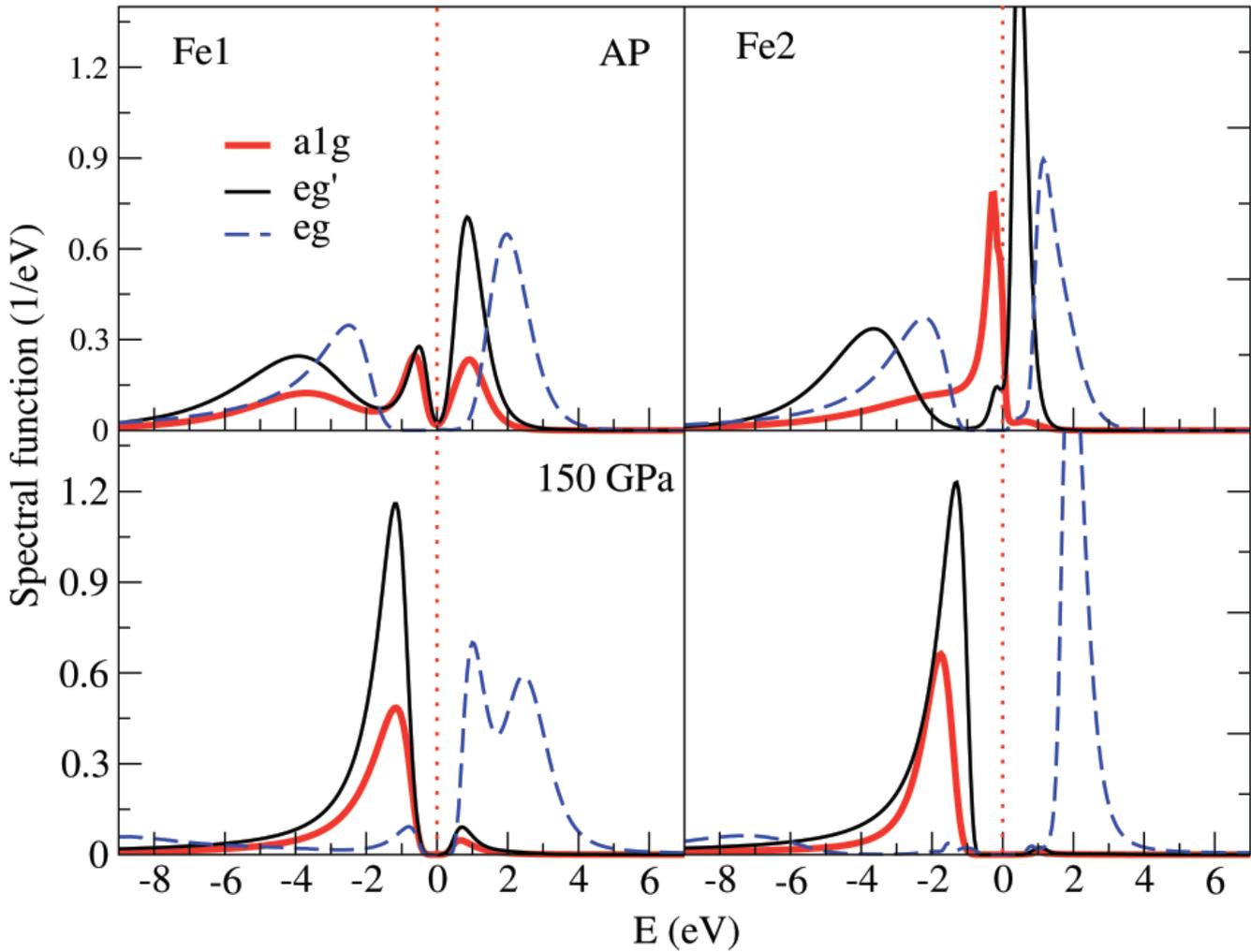


Рис. 1. Спектральные функции Fe-3d, для обоих ионов железа при нормальной давлении и давлении 150 ГПа, рассчитанные методом DFT+DMFT

вается щель 1.2–1.5 эВ, которая сохраняется вплоть до 150 ГПа. При нормальном давлении оба иона железа имеют полностью заселенную a_{1g} орбиталь, в то время как e_g' и e_g орбитали находятся в половинном заполнении, тем самым реализуя высокоспиновое состояние в системе при нормальном давлении. При более высоком давлении, при 100 ГПа для Fe1, начинается перераспределение плотности, e_g' орбитали становятся полностью заполненными, а e_g частично пустыми уже при 120 ГПа, что свидетельствует о спиновом переходе в низкоспиновое состояние системы. На рис. 2 приведены заселенности вырожденных орбиталей для обоих ионов железа. Стоит отметить, что давление перехода для второго иона железа Fe2 выше на 20 ГПа вследствие отличающегося кристаллического окружения.

Для анализа динамики спинового перехода были рассчитаны веса электронных конфигураций. Высокоспиновое состояние состоит в основном из двух электронных конфигураций: $d^6S^{3/2}$ (спин вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^2$, спин вниз: $a_{1g}^1 e_g'^1 e_g^0$; менее 20%) и доминирующей конфигурации d^6S^2 (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^2$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^0 e_g^0$).

Для Fe1, при давлении 100 ГПа вклад высокоспиновых конфигураций начинает уменьшаться и становится практически нулевой уже при 120 ГПа. С другой стороны, возрастает вес двух равновероятных конфигураций, реализующих низкоспиновое состояние: d^6S^0 (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^0$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^0$) и $d^7S^{1/2}$ (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^1$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^0$). Данные конфигурации достигают максимальной вероятности при давлении 120 ГПа. Динамика спинового перехода для второго иона железа аналогична, но, как уже было сказано, спиновый переход происходит при давлении на 20 ГПа выше.

Одной из особенностей Fe1, вытекающей из вычисленных весов электронных конфигураций, является наличие состояний промежуточного спина, а именно конфигурации d^6S^1 (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^1$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^1 e_g^0$). Данная конфигурация появляется при спиновом переходе, и растет вплоть до 12 % при 150 ГПа. Объяснить появление состояний промежуточного спина, можно сравнив энергии гамильтониана для вырожденных орбиталей. Из-за искажений кристаллической структуры, нижняя e_g орбиталь Fe1 отделена

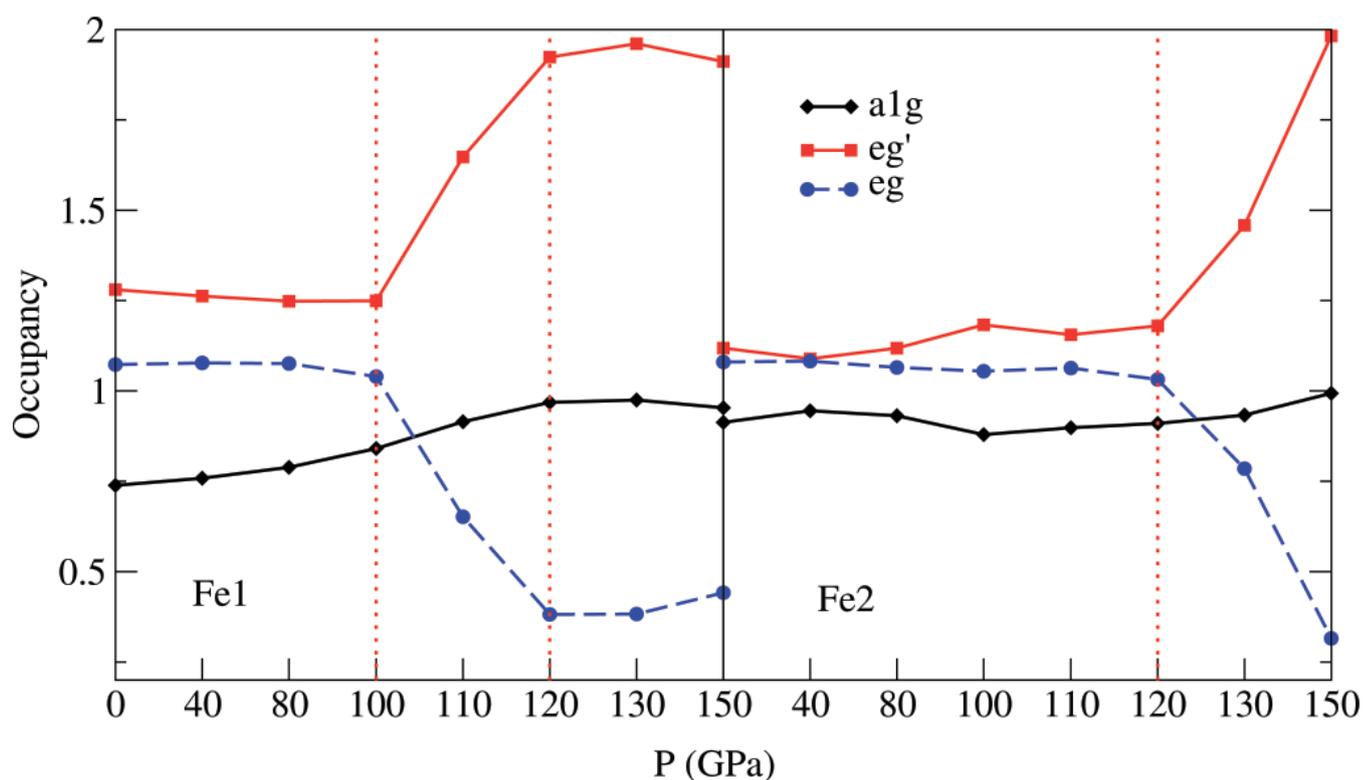


Рис. 2. Заселенности вырожденных орбиталей обоих ионов железа от давления, рассчитанные методом DFT+DMFT

от верхней e_g орбитали, и расположена гораздо ближе к e_g' орбитали (разница энергий в 0.4 эВ, в отличие от Fe2, в котором орбитали разделены на 1.5 эВ), что делает данную конфигурацию промежуточного спина энергетически выгодной. С учетом электронной динамики низкоспиновых состояний d^6S^0 и $d^7S^{1/2}$, единственным возможным обменом является перескок электрона с нижней e_g орбитали обратно в термостат, однако, с учетом состояний промежуточного спина, электрон может перепрыгнуть обратно в термостат с верхней e_g' орбитали.

Таким образом, в работе получено, что клиноферросилит находится в металлическом состоянии при нормальном давлении и температуре 1200 К. С ростом давления оба иона железа переходят в непрозрачное состояние уже при 20 ГПа, и остаются в нем вплоть до максимально рассматриваемых 150 ГПа. При 100 ГПа первый ион железа испытывает спиновый переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние, который завершается к 120 ГПа, в то время как, второй ион железа, в следствие отличного кислородного окружения, испытывает спиновый переход при давлениях, на 20 ГПа выше.

Исследование было выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-22-00004).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ito, E. Takahashi // High-Pressure Research in Mineral Physics. 1987. P. 221–229
2. D.A. Hugh-Jones, A.B. Woodland, R.J. Angel // Am. Mineral. 79. 1994. P. 1032–1041
3. S. Sueno, M. Kimata // Am. Mineral. 69. 1984. P. 264
4. A. Bengtson, K. Persson, *et al.* // Earth Planet. Sci. Lett. 265 (3-4). 2008. P. 535–545
5. Y. Yan, Y. Li, Z. Fang *et al.* // High Pressure Res. 30, 2. 2012. P. 37–41
6. S. Stackhouse, J.P. Brodholt, G.D. Price // Earth Planet. Sci. Lett. 253 (1-2), 2007. P. 282
7. R.E. Cohen // Science 275 (5300). 2007. P. 654
8. J. Kunes, A.V. Lukoyanov, V.I. Anisimov, *et al.* // Nature Materials 7. 2008. P. 198
9. A.O. Shorikov, Z.V. Pchelkina, V.I. Anisimov, *et al.* // Phys. Rev. B 82. 2010. P. 195101
10. J. Kunes, Dm. M. Korotin, M.A. Korotin, *et al.* // Phys. Rev. Lett. 102. 2009. P. 146402
11. P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, *et al.* // Phys. Rev. Lett. 97. 2006. P. 076405

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР РЛП–21Т(ЛА) ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА РУД И МЕТАЛЛОВ

О.С. Ефименко¹, С.А. Ефименко², Е.Н. Диханов²

¹НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

²ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Жезказган, serg_yef@mail.ru

Мировой рынок современной аппаратуры представляет широкий выбор аппаратуры для анализа (в том числе и экспрессного) образцов руд, вплоть до отдельных минеральных зерен. Как правило, – это сложные аналитические комплексы, стоимость которых исчисляется сотнями тысяч евро. Не все геологические организации могут себе такие аналитические комплексы позволить, а работать надо. Есть определенные ожидания низкобюджетной аппаратуры, которая в состоянии обеспечить достаточно высокую точность минералогических исследований.

Представителем низкобюджетной линейки аналитической техники является рентгенофлуоресцентный спектрометр локального анализа РЛП–21Т (ЛА). Его выпускает ТОО «Аспап Гео» (г. Алма-Ата).

Спектрометр РЛП–21Т (ЛА) обеспечивает количественный анализ в диапазоне элементов от Al до U при концентрациях от $n \cdot 0,001$ до 100% для средней области элементов и от 0,1% для легких элементов.

Система возбуждения предусматривает проведение локального анализа с площадью засветки образца от 1 мм². Юстировка анализируемого образца производится с помощью видеокамеры. Камера образцов позволяет анализировать крупногабаритные изделия (диаметром не более 170 мм и высотой не более 120 мм).

РЛП–21Т (ЛА) оснащен:

- 50 Вт рентгеновской трубкой с торцевым выходом излучения, что при оптимальных геометрических условиях измерений обеспечивает высокую светосилу и возможность определения элементов от Al до U в воздушной атмосфере;

- SDD детектором с внутренним коллиматором и цифровым сигнальным процессором, что обеспечивает отличное энергетическое разрешение (135 эВ), высокую интегральную загрузку и отношение пик/фон, и, как следствие, повышенную контрастность аналитических линий;

- программное обеспечение РЛП–21Т (ЛА) позволяет с высокой точностью определять функцию отклика детектора, спектральный состав возбуждающего излучения, а также пики двойных и тройных наложений. Восстановление спектра вторичного излучения осуществляется с использованием нелинейного метода наименьших квадратов и с учетом зависимости

относительных интенсивностей характеристических линий от вещественного состава. Как следствие, обеспечивается точное нахождение истинных интенсивностей аналитических линий элементов;

- для учета матричных эффектов используются фундаментальные алгоритмы, в том числе, и для рассеянного излучения, учитывающие изменение геометрических условий измерения при вариациях вещественного состава и плотности анализируемых образцов.

Нами проведены исследования по определению возможности экспрессного определения мешающих примесей в двух образцах (за одну и ту же смену) анодной меди Балхашского медеплавильного завода ТОО «Корпорация Казахмыс» с помощью спектрометра РЛП–21Т (ЛА) при экспозиции измерений 200 сек. Специальной обработки поверхности образцов не проводилось. Спектрометр находился в работе в одном из учреждений, поэтому никаких специальных изменений в геометрические условия измерений и в методику обработки вторичных аппаратурных спектров под задачу анализа анодной меди сделать было невозможно.

Аппаратурный спектр образца анодной меди с фотографией поверхности анализируемого образца и указанием участка поверхности, с которого производится анализ, показан на рис. 1.

Так как элементный состав примесей в образцах был неизвестен, то использовался режим, когда сам спектрометр РЛП–21Т (ЛА) определял содержания

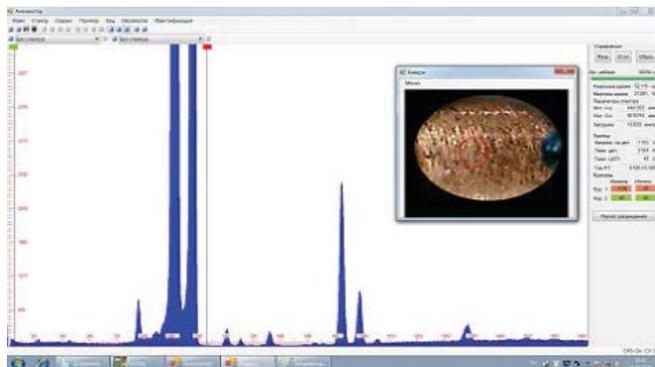


Рис. 1. Аппаратурный спектр образца анодной меди № 1/1 (красным кружком показано место, на котором проводился анализ)

элементов, аналитические линии которых обнаружены в аппаратных спектрах при включенной опции удаления из таблицы «Процентное содержание элементов» элементов по критерию $C < \Delta_c = 2\sigma$ (σ – абсолютная среднеквадратическая погрешность анализа). Результаты измерений образцов локальной меди приведены в таблице 1 (в таблицу 1 не вошли результаты РФА на индий (103 и 116 ppm, соответственно, анализ на который в ЦХЛ ПО «Балхашцветмет» не делается).

Проведенные исследования показали, что аналитическая задача «экспресс-анализ образцов анодной меди Балхашского МЗ» имеет хороший потенциал для решения на спектрометре РЛП–21Т (ЛА). Подбором оптимальной комплектации спектрометра и разработкой дополнительных методических решений можно существенно повысить как точность экспресс-анализа, так и расширить список определяемых элементов-примесей на таком очень сложном объекте для РФМ, как анодная медь. Примеры аналогичных исследований в специальной литературе отсутствуют.

Второй цикл исследований выполнялся на образце анодной меди № 1/1. При обработке опция удаления из таблицы «Процентное содержание элементов» элементов по критерию $C < \Delta_c = 2\sigma$ была отключена. Результаты анализа приведены на рис. 2.

О воспроизводимости анализа на спектрометре РЛП–21Т (ЛА) можно судить из таблицы 2: она (за исключением мышьяка) отличная. Расхождения по

Таблица 1. Сопоставление данных химического и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) среднесуточной пробы анодной меди Балхашского МЗ, состоящей из двух частей (медь определялась, как разница между 100 % и суммой примесей)

Химический элемент	Химический анализ		РФА (проба № 1/1)		РФА (проба № 1/2)	
	Массовая доля, %	Погрешность, $\pm \Delta$, %	Массовая доля, %	Погрешность, $\pm \Delta$, %	Массовая доля, %	Погрешность, $\pm \Delta$, %
Медь	99,43*	0,14	99,5576*	0,0048	99,526*	0,0066
Серебро	0,1039	0,0042	0,1053	0,0012	0,1139	0,0013
Свинец	0,17	0,04	0,2071	0,0029	0,2457	0,0031
Мышьяк	0,019	0,004	0,0419	0,0025	0,0195	0,0026
Сурьма	0,019	0,004	0,0249	0,002	0,0283	0,002
Селен	0,057	0,020	0,0528	0,001	0,04363	0,00095

Таблица 2. Воспроизводимость результатов РФА образца анодной меди № 1/1

Содержание элементов, %	Измерения 02.09.2015 г.		Измерения 09.09.2015 г.	
	массовая доля, %	показатель точности, $\pm \Delta$	массовая доля, %	показатель точности, $\pm \Delta$
Медь	99,5576	0,0048	99,554	0,0100
Серебро	0,1053	0,0012	0,1052	0,0012
Свинец	0,2071	0,0029	0,2037	0,0029
Мышьяк	0,0419	0,0025	0,0296	0,0025
Сурьма	0,0249	0,002	0,0252	0,002
Селен	0,0528	0,001	0,0505	0,001
Индий	0,0103	0,0014	0,0103	0,0014

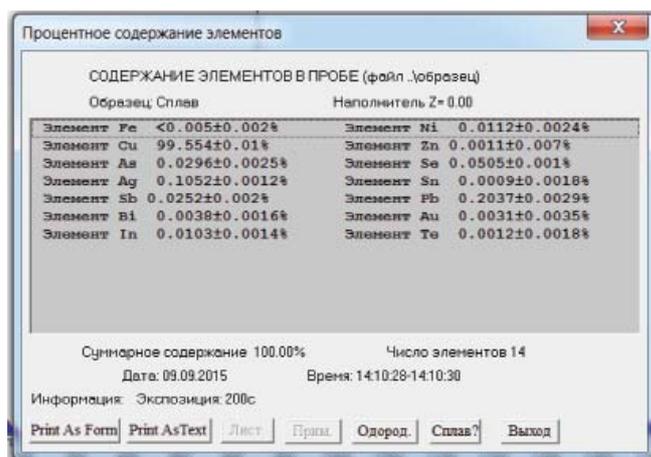


Рис. 2. Результаты повторного анализа образца анодной меди № 1/1 на спектрометре РЛП–21Т (ЛА)

мышьяку можно объяснить тем, что, возможно, не удалось точно «попасть» в предыдущее «пятно» измерений.

В процессе второго цикла исследований были определены содержания 14 элементов (рис. 2). Погрешность определения содержаний золота, теллура и олова оказалась выше, чем критерий 2σ . Это обстоятельство не должно никого смущать: увеличением времени анализа, подбором оптимальных условий возбуждения аналитических линий этих элементов этот «эффект» можно устранить.

Таким образом, можно уверенно предположить, что спектрометр РЛП–21Т (ЛА) может быть с успехом применен и в минералогии, например для исследований отдельных зерен минералов.

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МЕТЕОРИТА «ЧЕЛЯБИНСК»**Д.В. Зайцев¹, П.Е. Панфилов¹, И.Н. Бородин¹, С.П. Главатских², Д.В. Киселева²**¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, *peter.panfilov@urfu.ru*²Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, *kiseleva@igg.uran.ru*

Метеориты являются природными материалами внеземного происхождения и обладают развитой иерархической структурой. В отличие от земных горных пород, ограниченный объем метеоритного вещества не всегда позволяет корректно описать механические свойства метеоритов. В настоящей работе методика приготовления и испытания малогабаритных образцов, развитая для твердых тканей зубов, применяется для изучения прочностных свойств метеорита «Челябинск», упавшего в 2013 году в Челябинской области. Из куска метеорита длиной около 5 см и диаметром около 3 см, предоставленного А.Е. Дудоровым (Челябинск), вырезали цилиндрические образцы диаметром 2 мм и толщиной 1 мм. В качестве схем нагружения использовали одноосное

и диаметрально сжатие. Испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AG-50 kNXD со скоростью перемещения траверсы 0,1 мм/мин. Для каждой схемы использовали набор из 5 образцов. Поверхности изломов изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV. Механические свойства образцов приведены в таблице. Их поведение близко к поведению земных горных пород. При сжатии они выдерживали значительную упругую деформацию, тогда как при растяжении вели себя как хрупкий материал. Анализ поверхностей изломов согласуется с данным заключением.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-19-10007).

Схема деформации	E, ГПа	σ_c , МПа	δ , %
Одноосное сжатие	$5,75 \pm 0,23$	372 ± 10	$8,8 \pm 0,2$
Диаметральное сжатие	$0,73 \pm 0,09$	$8,2 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,1$

МИКРОЗОНДОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ U, Th-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВ ШАРТАШСКОГО МАССИВА (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Д.А. Замятин, С.В. Прибавкин, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им академика А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург

Датирование рудоносных магматических комплексов имеет важное практическое значение для прогнозирования месторождений полезных ископаемых. Одним из таких рудоносных массивов является Шарташская гранитная интрузия, расположенная в окрестностях Екатеринбурга. С ней ассоциировано старейшее в России и крупное по запасам Березовское месторождение рудного золота и вольфрама, а также многочисленные мелкие месторождения и рудопроявления. Несмотря на длительность истории изучения Шарташского массива и Березовского месторождения, данные абсолютного датирования не дают однозначного ответа на вопрос о возрасте гранитного магматизма и связанного с ним оруденения.

Цель работы – исследование аксессуарных минералов гранитных пегматитов Шарташского массива и проведение химического датирования урансодержащих минералов.

Образцы отобраны в щебеночном карьере у поселка Изоплит (56°51'47"N60°44'52"E). Пегматиты представляют собой крутопадающие жильные тела серой или розовой окраски мощностью от 4 до 25 см. На основании анализа строения и минералогии горных пород сделан вывод о наличии в Шарташском массиве двух типов пегматитов, несущих редкометалльно-редкоземельную минерализацию. Для первого типа (проба 67) характерно широкое развитие кварц-полевошпатовой графики, преимущественно серая иногда амазонитовая окраска микроклина, широкий набор аксессуарных фаз из которых характерны ортит, циркон, монацит, ксенотим, гранат, ильменорутил, Nb-рутил. Второму типу (проба 25) присуще развитие зон микроклин-альбитового состава, розовая (красная) окраска микроклина, наличие полостей

растворения, акцессорного циркона, уранинита, Nb-рутила, молибденита.

Методики исследования. Данные по составу зерен минералов получены на микроанализаторе Cameca SX100; пределы определения U, Th, Pb в цирконе – 135, 224, 102 ppm; погрешности – 0.052–2.232, 0.02–0.445, 0.009–0.102 мас. % в зависимости от концентрации элемента.

Циркон. Для циркона пробы 67 характерно высокое содержание UO_2 , его кристаллическая структура существенно повреждена, отдельные фрагменты зерен нарушены вторичными обменными процессами (гидратацией? [Geisler, Schleicher, 2000; Nasdala et al., 2009]). На основе карт распределения яркости BSE и CL зерен (рис. 1) с использованием JPD-методики [Вотяков и др., 2014] выделены зоны (далее Id-е и II), имеющие существенно различный состав, степень кристалличности матрицы и степень ее отклонения от стехиометрии. Зоны Id-е образуют ростовую зональность, в проходящем свете прозрачны. В зоне Ie фиксируются мелкие включения коффинита. Зона II проявляется в виде червовидных микронеоднородных локальных участков. Она отличается от зон Id-е низкой BSE- и высокой CL-интенсивностью. В ней проявляются признаки вторичных преобразований (гидратации?): непрозрачность для видимого света, повышенные содержания Ca (до 0.03–0.10 мас. %), «дефицит» суммы катионов и отклонение кислорода от стехиометрии на несколько мас. %. По содержанию U, Th, Pb и в предположении пренебрежимо малого содержания нерадиогенного Pb в различных точках зерна циркона выполнены расчеты возраста в рамках подхода [Montel et al., 1996]. Полученные значения для зон Id-е лежат в интервале 269–328 млн. лет (рис. 2).

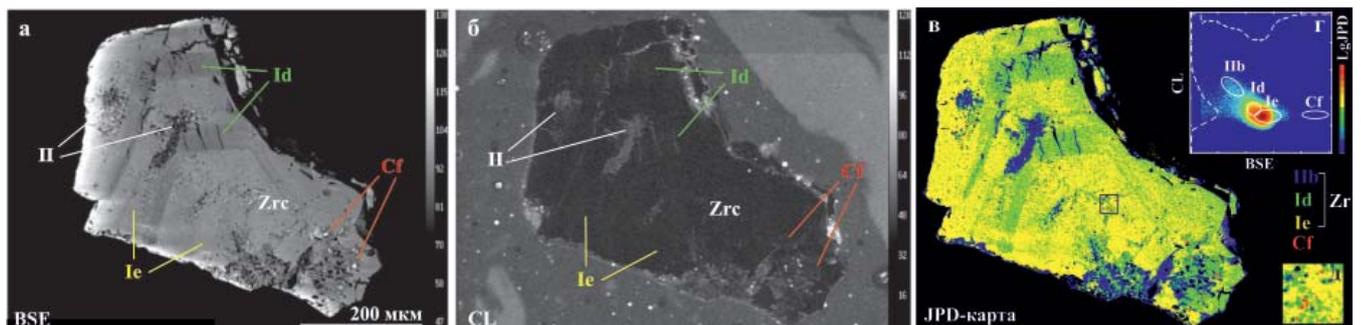


Рис. 1. BSE- (а), CL- (б), JPD-изображения (в) циркона (проба 67). Зоны II, Id, Ie и включения коффинита выделены на JPD-карте синим, зеленым, желтым и красным, соответственно. Квадрат – участок с включениями коффинита (д)

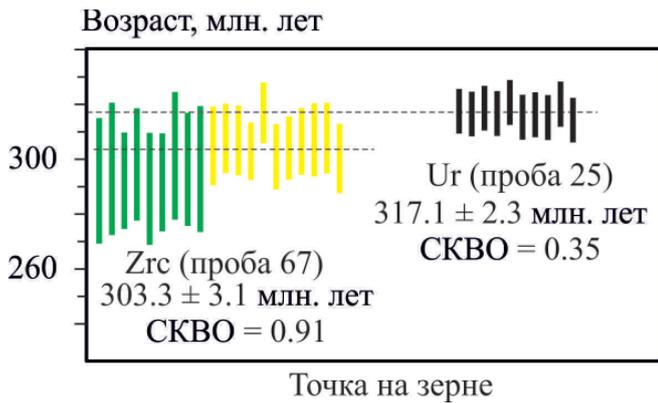


Рис. 2. Вариации значений точечного U-Th-Pb-возраста в цирконе и коффините. Пунктир – средне-взвешенные значения; зеленые и желтые линии – зоны Id-e

Статистическая обработка данных с построением гистограммы распределения возраста свидетельствует о гомохронности минерала в зонах Id-e со средневзвешенным значением возраста по 20 точкам в 303.3 ± 3.1 млн. лет (СКВО = 0.91). Выполнен анализ «возрастных карт» зерна; показано, что для зон Ie-d наблюдается достаточно гомохронное распределение, при этом зона Id по сравнению с Ie характеризуется большим разбросом значений возраста; средние значения возраста в зонах Ie и Id близки. В зоне II наблюдаются значимые возрастные неоднородности, имеющие пространственную размерность 5–20 мкм. Определение возраста по изохроне UO_2^* -PbO выполнено в рамках подхода [Suzuki, Kato, 2008] (UO_2^* – сумма измеренного и эквивалентного UO_2 , рассчитанного по содержанию ThO_2). Установлено, что на диаграмме (рис. 3) экспериментальные точки для зон Id-e удовлетворительно ложатся на линию регрессии с U^* -Pb-возрастом в 311.4 ± 7.1 (СКВО = 0.59). Точки, соответствующие зоне II, претерпевшей более значимые вторичные преобразования и гидратацию, существенно отклоняются от изохронной зависимости.

Уранинит. Датировки уранинита из пегматитов второго типа – более древние (рис. 2), чем для циркона. Средневзвешенное значение химического возраста циркона удовлетворительно согласуется с данными SHRIMP-II датирования гранитов главной фазы массива и даек Березовского золоторудного поля [Прибавкин и др., 2013]. В целом, датировки урансодержащих минералов из пегматитов сопоставимы с ранее полученными значениями возраста адамеллитов массива по данным U/Pb-, Rb/Sr- и отчасти K/Ar-методам.

На основе использования метода микронзондового химического датирования определено время формирования заключительных пневматолит-гидротермальных фаз гранитного магматизма в 300–320 млн. лет, фиксирующее верхнюю возрастную границу формирования

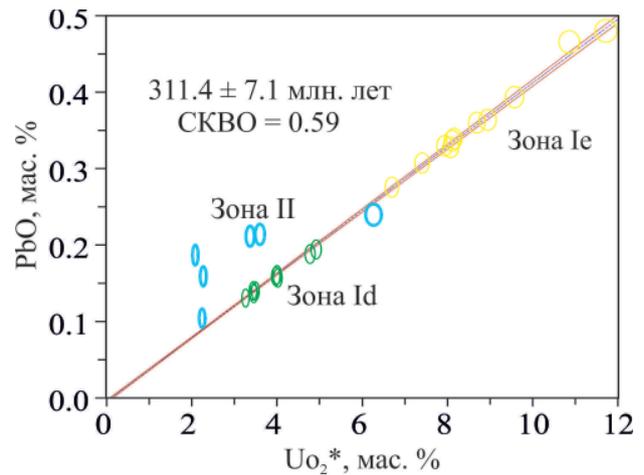


Рис. 3. UO_2^* -PbO-данные для циркона (проба 67). Эллипсы – значения погрешности 2σ , штрих-пунктир – линия регрессии с двумя симметричными гиперболами, фиксирующими погрешности, полученная по значениям состава зерна в зонах Id-e

золотого оруденения Березовского месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 15-05-00576а, 14-05-00172, 14-05-31405, полевого гранта РФФИ 15-05-118-к в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотьяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников С.Л., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Доклады Академии Наук. Т. 457, с. 332–336.
2. Прибавкин С.В., Монтеро П., Беа Ф., Ферштатер Г.Б. U-Pb возраст и состав пород Березовского золоторудного поля (Средний Урал) // Литосфера. 2013. № 1. С. 136–145.
3. Geisler T., Schleicher H. Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon // Chem. Geol. 2000. V. 163. P. 269–285.
4. Montel, J.M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 37–53.
5. Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy, A. K. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. // Geoch.Cosm.Acta. 2009. V. 73. P. 1637–1650.
6. Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // Gondwana Research. 2008. V. 14. P. 569–586.

ДИФРАКЦИЯ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЦИРКОНОВ

Д.А. Замятин, Ю.В. Шапова, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им академика А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург, dzamyatin85@gmail.com

В последние годы метод дифракции отраженных электронов (EBSD – Electron Back Scattered Diffraction), реализуемый в растровой электронной микроскопии, получил большое распространение для анализа микроструктуры и микротекстуры материалов. Он позволяет исследовать ориентацию отдельных кристаллитов на поверхности поликристаллов, анализировать локальную текстуру, корреляцию ориентировок в разных точках, идентифицировать напряженное и деформированное состояние кристалла, фазы и их двумерные распределения по поверхности образца [Шварцер и др., 2014]. Для циркона EBSD-метод используется, в основном, для анализа деформаций и напряжений, а также связанного с ними влияния деформированного состояния структуры на подвижность примесных элементов, в том числе U и Pb, что важно при решении геохронологических задач. Представляется актуальным развитие и применение EBSD-метода в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом для исследования микроструктуры сложных гетерогенных (гетерохронных) зерен циркона и минеральных включений в них как основы для анализа замкнутости их изотопной U-Pb-системы при использовании техник локального датирования (масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб и др.).

Цель работы – опробование методики EBSD-анализа и исследование микроструктурной неоднородности гетерогенных зерен циркона и минеральных включений в них (на примере пробы из метаморфи-

ческих пород Талдыкского блока Мугоджар [Краснобаев, Давыдов, 1999; Замятин и др., 2015]).

Методы и образцы. Электронный микроскоп Jeol-6390LV с работающими совместно приставками Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD NordlysNano под управлением программы AZtec v.2.2. Зерна циркона, размещенные в шашке, после полировки алмазной пастой и коллоидным раствором SiO₂ (50 нм), обеспечивающим частичное химическое травление поверхности, с углеродным напылением толщиной 5–7 нм. BSE-, CL-изображения зерна показаны на рис.1 а, б.

Результаты. Дифракционные картины идентифицированы как соответствующие тетрагональной структуре циркона (пространственная группа $I4_1/amd$). При снижении степени кристалличности циркона за счет радиационного повреждения, высокого содержания примесей, гидратации дифракционные картины размываются, контраст полос снижается. Карты параметра контраста полос для зерна циркона показаны на рис. 1 в. Области с высоким контрастом полос представлены светлыми (зоны Ia и b), с низким контрастом полос – более темными областями (зоны Ic, II). С использованием оценочных значений накопленных доз авторадииации по данным рамановской спектроскопии [Замятин и др., 2015] (ниже $0.8 \cdot 10^{18}$ α-расп/мг в зонах Ia и Ib, и выше $1.1 \cdot 10^{18}$ α-расп/мг в зонах Ic и II), установлено, что цирконы начальной степени радиационной деструкции кристаллической

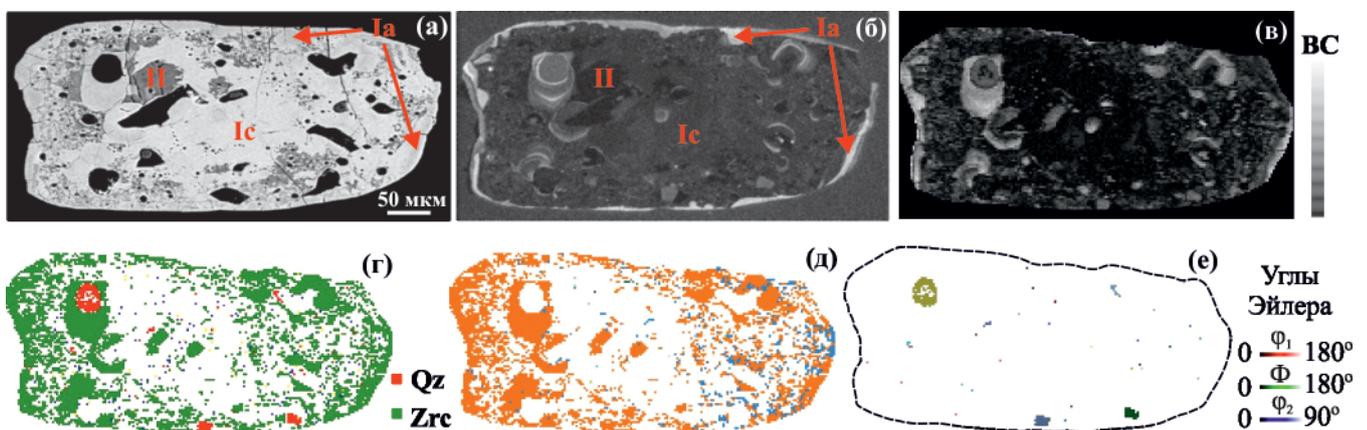


Рис. 1. BSE- (а), CL- (б) и карта распределения контраста полос ВС дифракционных картин (в), карта фазового состава (г), ориентировок кристаллитов (д) зерна циркона Мугоджар и включений кварца в нем (е). Цвет карт распределения ориентировок (д, е) задан углами Эйлера; на (г, д) белым отображены области, в которых индексация не выполнена вследствие низкого контраста картин Кикучи

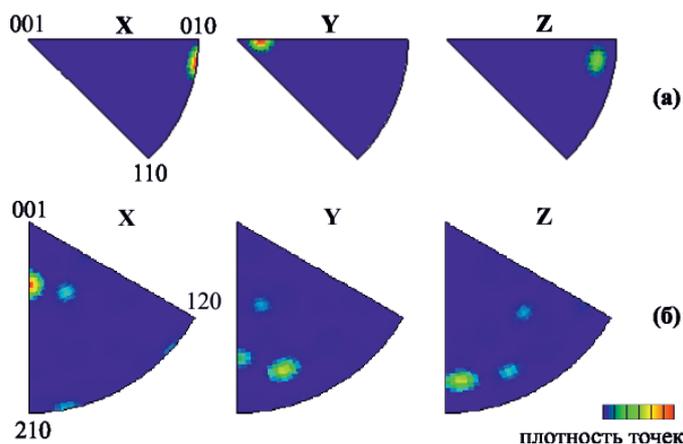


Рис. 2. Обратные полюсные фигуры, характеризующие распределение ориентировок кристаллической решетки циркона (а) и включений кварца (б)

структуры могут быть успешно исследованы методом EBSD. Картирование поверхности зерен циркона по качеству EBSD-картин использовано для визуализации локальных количественных различий степени кристалличности зерен.

На основе анализа обратных полюсных фигур (ОПФ), показывающих ориентацию ортогональных направлений X, Y и Z, где Z – нормаль к поверхности образца, относительно локальных кристаллографических систем координат кристалла ([001], [100] и [110], рис.2 а) в точке анализа, определен разброс ориентировок по поверхности зерен. Зерно (рис.1) ориентировано таким образом, что ось (100) в большинстве точек анализа близка к нормали плоскости полировки, составляя с ней угол порядка 14° . Установлено, что в исследованных зернах имеет место малоугловая разориентация решетки в пределах зерна; дисперсия точек (распределение полюсов) в треугольниках ОПФ составляет $3-5^\circ$.

С помощью картирования распределения ориентировок решетки в зернах (рис. 1 д) показано, что фрагменты циркона, обладающие достаточно высокой степенью кристалличности, ассоциированы не только с зонами Ia и Ib на периферии, но и присутствуют внутри сильно разупорядоченных зон Ic и II в центральной части кристалла. Они представляют собой округлые фрагменты размером до 100 мкм,

ориентированные одинаково с периферией кристалла. «Ориентационная целостность» структуры всего зерна свидетельствует о том, что процессы преобразования минерала (радиационно-термические, химические) происходили с сохранением кристаллографической ориентации.

Картирование зерен по фазовому составу (рис. 1 г) показало наличие минеральных включений: обнаружены области размером 5–50 мкм с химическим составом и структурой кварца. Карты распределения ориентировок (рис. 1е) и ОПФ (рис. 2б) включений кварца демонстрируют разориентацию на углы более 20° , что является типичным для фаз, захваченных во время роста минерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-05-00172, № 14-05-31405.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотьяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // ДАН. 2014. Т. 457. № 3. С. 332–336.
2. Замятин, Д.А., Щапова, Ю.В., Вотьяков, С.Л. Рамановская спектроскопия в исследовании радиационно-термической истории цирконов метаморфитов // Материалы VII Всероссийской молодежной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2015. С. 41–43.
3. Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар // ДАН. 1999. 366 (1). С. 95–99.
4. Шварцер Р.А., Филд Д.П., Б.Л. Эдамс, М. Кумар, Шварц А.Д. Современное состояние и перспективы метода дифракции отраженных электронов // В сборнике: Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. Под ред. Шварца А., Кумара М., Адамса Б., Филда Д. Москва: ЗАО «РИЦ Техносфера», 2014. С. 21–55.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЦИРКОНОВ МЕТАМОРФИТОВ

Д.А. Замятин, Ю.В. Шапова, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им академика А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург, dzamyatin85@gmail.com

Рамановская спектроскопия – современный высокочувствительный метод изучения структуры минералов с пространственным разрешением до единиц мкм. Для минерала-геохронометра циркона она применяется при анализе включений, исследования структуры и стабильности твердых растворов, фазовых переходов при изменении температуры и давления, процессов радиационного повреждения и термического восстановления решетки.

В [Nasdala et al., 2001; 2014] развит подход использования рамановских данных по линии 1008 см^{-1} асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SiO}_4)$ для количественной оценки степени радиационного повреждения образцов на основе «калибровочных» зависимостей «ширина линии – доза»; в рамках подхода возможно установление факта (получение неких характеристик) термических событий в «истории» минерала; последнее особенно важно при геохронологических построениях для цирконов метаморфитов. Используется метод рамановского гиперкартирования (картирования по положению и ширине рамановских линий) для характеристики состояния структурного разупорядочения неоднородного зерна в целом, установившееся за время его геологической истории в процессах радиационного автооблучения, термобарических и химических воздействий.

Цель работы – развитие рамановской методики исследования структурной неоднородности гетерогенных зерен цирконов метаморфитов.

Образцы из метаморфических пород (лептинитов) Талдыкского блока Мугоджар – зерна размером 200–500 мкм; минералого-геохимические особенности и датирование цирконов представлены в [Краснобаев, Давыдов, 1999]. В зернах выделяется мутно-бурое метамиктное ядро и бесцветная кристаллическая кайма; особенности химического состава и зональности описаны в [Вотяков и др., 2014]: выделены зоны микронного (субмикронного) размера Ia-b (в бесцветной кайме) и Ic, II (в ядре), имеющие существенно различный состав, степень кристалличности матрицы и степень ее отклонения от стехиометрии. В зоне II фиксируются повышенные содержания воды и примесей (Ca, Al, F, Y и др.), связанные, вероятно, с ее вторичным преобразованием. Согласно [Краснобаев, Давыдов, 1999], возраст метаморфических пород составляет 1196 ± 103 млн. лет; время их наиболее раннего и интенсивного преобразования, сопровождающегося появлением гнейсо-гранитов и лептинитов, 415 ± 14 млн. лет; для части проб зафиксировано влияние процессов тектоно-магматической активизации (датировка последнего этапа 225 ± 10 млн. лет).

Методики исследования. Рамановские спектры получены на спектрометре высокого разрешения Horiba LabRAM HR800 Evolution (пространственное и спектральное разрешение – до 3 мкм и 1 см^{-1} ; дифракционная решетка 1800 шт/мм; He-Ne лазер, излучение 632.8 нм, мощность 15 мВт). Значение

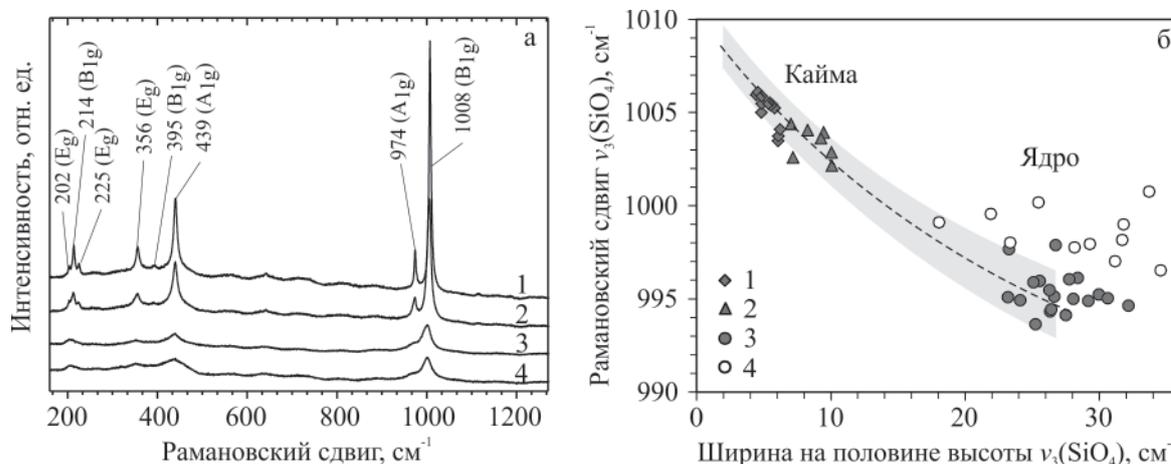


Рис. 1. Рамановские спектры (а), соотношение положения и ширины линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$ (б) в зонах каймы Ia (1), Ib (2) и ядра Ic (3), II (4) зерен цирконов. Серое поле – область значений «калибровочных» цирконов, пунктир – усредненные значения [Nasdala et al., 2001]

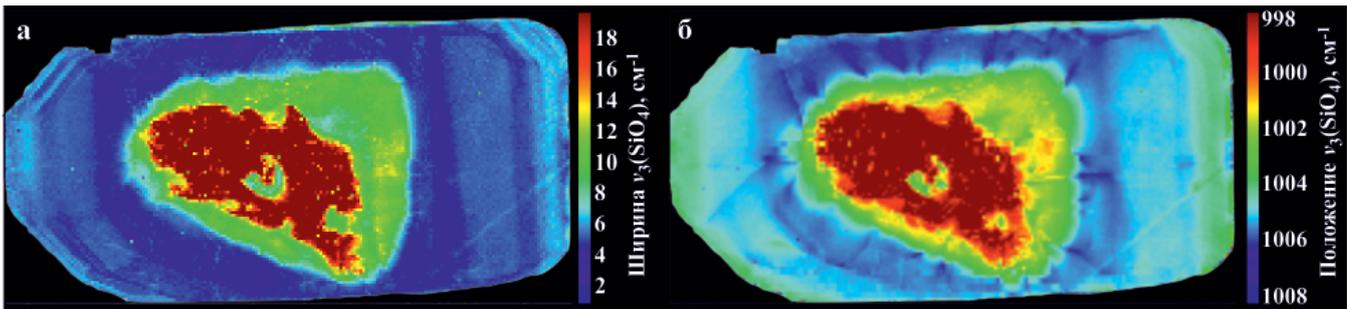


Рис. 2. Картирование зерна циркона по значению ширины (а) и положения (б) рамановской линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$. Голубой цвет – зона Ia, зеленый – Ib, красный – Ic и II

ширины линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$ (колебательной моды B_{1g} [Dawson et al., 1971]) скорректировано на спектральное разрешение прибора. Содержание U, Th измерено на микроанализаторе Cameca SX100 по методике [Прибавкин и др., 2015]; пределы определения 345 и 225 ppm, погрешность 0.03 и 0.02 мас.% для U и Th, соответственно.

Результаты. Показано, что рамановские спектры в разных зонах циркона значительно различаются (рис. 1а): фиксируется уменьшение интенсивности, уширение и сдвиг линий в последовательности зон Ia→Ib→Ic→II, наиболее выраженные для линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$. Уширение линий характеристических колебаний связывается с увеличением структурной и химической неупорядоченности циркона при накоплении радиационной дозы и (или) росте концентрации примесных элементов, их сдвиг в низкоэнергетическую область – с увеличением структурных напряжений. На диаграмме «положение – ширина линии» (рис. 1 б) параметры спектров каймы зерен (зоны Ia-b) образуют компактные области, а ядра (Ic, II) – широкое поле. Параметры спектров зон Ia-с соответствуют известному тренду изменения спектров циркона с ростом степени радиационного повреждения и значительно отклоняются от этого тренда для зоны II (возможные причины – отличие химического состава и уменьшение структурных напряжений в процессе вторичных преобразований).

Выполнено рамановское гиперкартирование зерен (рис. 2); выявлено наличие как минимум трех зон; картирование по положению линии демонстрирует ее высокочастотный сдвиг вблизи трещин в кайме зерна (относительно участков, свободных от трещин), по-видимому, вызванный уменьшением структурных напряжений.

Проведены оценки степени радиационного повреждения структуры циркона на основе «калибровочной зависимости» [Nasdala et al., 2001], полученной по природным образцам, не испытывавшим термобарических воздействий (серое поле, рис. 3). А именно,

полученные ширины линии 4.8–5.8 и 7–10 cm^{-1} в зонах Ia-b отвечают дозам (0.2–0.5) и (0.3–0.8) 10^{18} а-расп/г. В пересчете на степень радиационной деструкции $D_{\text{дра}}$, структурные повреждения в зонах Ia-b составляют 0.006–0.025 и 0.013–0.037 смещ/ат, что отвечает низкой степени радиационной деструкции циркона. Уширение линий 18–35 cm^{-1} в Ic-II превышает диапазон калибровочных значений; подобные значения типичны для цирконов средней и высокой степени повреждения; это уширение частично может иметь и химическую природу.

Следуя [Murakami et al., 1991], выполнены оценки дозы облучения на основе данных о концентрации радиоактивных примесей в зерне и возрасте T, в предположении, $T = 1196 \pm 103$, 415 ± 14 и 225 ± 10 млн. лет (возраст метаморфических пород, время

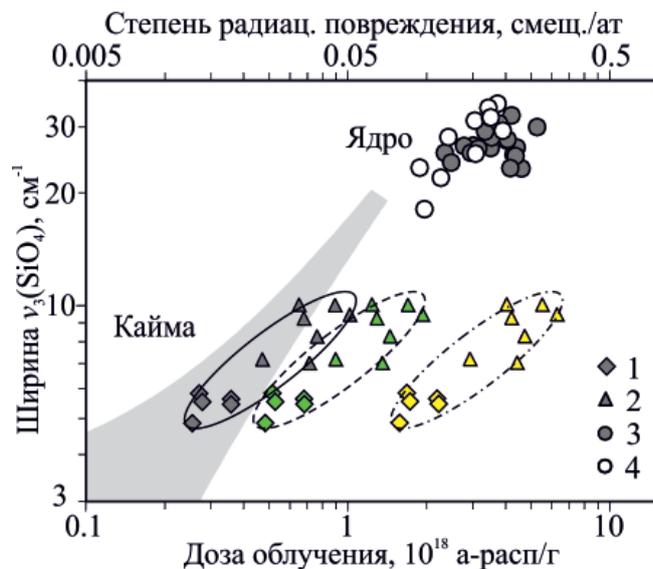


Рис. 3. Ширина линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$, расчетное значение дозы облучения и степени радиационного повреждения в зонах каймы Ia (1), Ib (2) и ядра Ic (3), II (4) зерен цирконов. Серое поле согласно данным [Nasdala et al., 2001]. Доза и степень повреждения рассчитаны при $T = 225 \pm 10$ млн. лет; зеленые и желтые точки – при $T = 415 \pm 14$ и 1196 ± 103 млн. лет, соответственно. Исключены точки зоны Ia с концентрацией элементов ниже 1σ

их интенсивного преобразования и тектоно-магматической активации). Установлено, что ожидаемые дозы повреждения зон Ia-b при $T = 1196 \pm 103$ млн. лет превосходят фактические почти на порядок (рис. 3); это может отражать либо практически полную рекристаллизацию этих зон при высоких температурах, либо длительное нахождение при умеренных температурах, препятствующих разупорядочению, либо образование этих зон в более позднее время. Ожидаемые дозы повреждения зон Ia-b при $T = 415 \pm 14$ млн. лет превышают фактические не так значительно, демонстрируя хорошую сохранность радиационной деструкции в зоне Ia и ее снижение в 2.5 раза в зоне Ib. Учитывая переходный характер зоны Ib между высококристаллической зоной Ia и зоной Ic, более насыщенной примесными элементами, можем предполагать, что восстановление ее структуры имеет не только термическую, но и химическую природу. Расчет повреждения данной зоны при $T = 225 \pm 10$ млн. лет дает результат почти полной сохранности накопленного повреждения и ее снижение в 1.2 раза в зоне Ib. Зоны Ia и Ib, возможно, неоднократно подвергнутые действию внешних факторов и частично восстановившие кристаллическую структуру, близки по состоянию разупорядочения к образцам, сохранившим накопленные повреждения в полном объеме с момента тектоно-магматической активации. Установлено, что ядро кристалла по степени повреждения существенно отклоняется от калибровочной кривой; провести корректную оценку степени его повреждения не удастся; это указывает на существенную роль химических процессов в преобразовании структуры ядра.

Работа выполнена в рамках программы грантов РФФИ №14-05-00172 и №14-05-31405 в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев, А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 457. № 3. С. 332–336.
2. Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар. ДАН. 1999. Т. 366. N1. С. 95–99.
3. Прибавкин С.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. Минералогия акцессорных фаз и микрозондовое химическое датирование U, Th-содержащих минералов пегматитов Шарташского Массива (Средний Урал) // Ежегодник-2014, Труды ИГГ УрО РАН. 2015. № 162. С. 256–263.
4. Dawson P., Hargreave M.M., Wilkinson G.R. The vibrational spectrum of zircon ($ZrSiO_4$) // J.Phys. C: Solid State Phys. 1971. N4. P. 240–256.
5. Nasdala L., Pidgeon R. T., Wolf D., Irmer G. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contrib. to Mineral. Petrol. 2001. Т. 141. № 2. С. 125–144.
6. Nasdala L., Kostrovitsky S., Kennedy A. K., Zeug M. Esenkulova S. A. Retention of radiation damage in zircon xenocrysts from kimberlites, Northern Yakutia // Lithos. 2014. V. 206–207. P. 252–261.
7. Murakami, T., Chakoumakos, B.C., Ewing, R.C., Lumpkin, G.R., Weber, W.J. Alpha-decay event damage in zircon // American Mineralogist 1991. V. 76. 1510–1532.

Ca, Al-ВКЛЮЧЕНИЯ В УГЛИСТЫХ ХОНДРИТАХ – САМЫЕ ДРЕВНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

М.А. Иванова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, meteorite2000@mail.ru

Самыми древними частицами, образовавшимися в ранней Солнечной системе наряду с хондрами были так называемые «белые» тугоплавкие включения, или сокращенно CAIs (Ca,Al-inclusions), состоящие в основном из тугоплавких минералов кальция, алюминия, магния и титана [Connelly et al., 2012]. Наиболее примитивный тип метеоритов, хондритовые метеориты, в основном, углистые, имеющие близкий к Солнечному химический состав, содержат Ca,Al-включения, сохранившие до наших дней следы процессов, происходящих в газопылевом облаке на самой ранней стадии эволюции Солнечной системы, то есть непосредственно следы изотопного и химического фракционирования.

Термодинамическая теория последовательности конденсации Ca,Al-включений подтверждает их образование в виде ранних тонкозернистых агрегатов в протопланетном диске из газа солнечного химического состава, обогащенного изотопом кислорода ^{16}O , при температуре $>1300\text{ K}$, давлении $< 10^{-4}$ бар [MacPherson, 2014]. Многообразие структурно-минералогических типов Ca,Al-включений, включая и ультратугоплавкие включения, особенности их минерального, химического и изотопного составов позволяют полагать, что многие из них претерпели также плавление и испарение, которое могло протекать в сравнительно узком интервале времени в результате ударных волн, а некоторые включения неоднократно были вовлечены в эти процессы в результате турбулентных потоков и переноса вещества под действием биполярных выбросов и вторичного попадания на диск. В результате этих процессов формировались грубозернистые включения, имеющие магматическую структуру, а процессы их агломерации на ранних стадиях с последующим плавлением (частичным или полным) и испарением еще больше усложняли историю эволюции раннего вещества Солнечной системы.

Среди большого структурно-минералогического многообразия типов CAIs обнаружены включения особого типа, содержащие редкие минеральные

фазы (такие как дмитривановит) в наиболее тугоплавких включениях [Ivanova et al., 2002], ультра-рефракторные CAIs, характеризующиеся высокими содержаниями Zr, Y, Sc и Hf [Ivanova et al., 2012], составные сложные CAIs, состоящие из множества разнотипных включений [Ivanova et al., 2015], а также CAIs, характеризующиеся сильным масс-зависимым фракционированием изотопных систем Mg, Si и O, нелинейными неидентифицированными изотопными аномалиями нескольких элементов (Ca, Ti, Sr, Ba, Nd, Sm) и низким содержанием короткоживущего ^{26}Al в отличие от основных CAIs [Wasserburg et al., 1977]. Формирование этих CAIs пока остается загадочным.

Абсолютный возраст Ca, Al-включений 4567.30 ± 0.16 млн. лет и, наряду с хондрами, является самым древним среди времени образования вещества Солнечной системы. Благодаря современным изотопным данным, полученным при изучении минеральных фаз CAIs, установлены два изотопных резервуара кислорода (обогащенный и обедненный изотопом ^{16}O) [Krot et al., 2002], а также установлена хронологическая последовательность образования отдельных составляющих Ca,Al-включений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Connelly J.N., Bizzarro M., Krot A.N., Nordlunds A., Wielandt D., Ivanova M.A. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*. 2012. 338(6107). P. 651–655.
2. Ivanova M.A., Petaev M.I., MacPherson G.J., Nazarov M.A., Taylor L.A., and Wood J.A. The first known natural occurrence of calcium monoaluminate in a calcium-aluminum-rich inclusion from the CH chondrite Northwest Africa 470. *Meteoritics and Planetary Sciences*. 2002. 37. 10. P. 1337–1345.
3. Ivanova M.A., Krot A.N., Nagashima K., and MacPherson G.J. Compound ultrarefractory CAI-bearing inclusions from CV3 carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Sciences*. 2012. 47. P. 2107.

ТЕРМОМАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА

С.В. Иванченко, Н.Н. Колчанов

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург,
ivanchenkos.v@mail.ru*

Метеориты в своём химическом составе и магнитной структуре несут информацию об условиях их образования. Упавшие на землю метеориты подразделяются на три класса – каменные, железокремниевые и железные. Каменные метеориты состоят в основном из силикатных минералов, содержание никелистого железа в них колеблется от долей процента до 25 вес. %; в железокремниевых метеоритах силикатная и металлическая части примерно равны по объёму, железные на 95 % состоят из никелистого железа (с небольшой примесью аксессуарных минералов) [Гуськова, 1972].

Объектами настоящего исследования являются метеориты: Сихотэ-Алинь (Iron, IAB), Muonionalusta (Iron, IVA), Campo del Cielo (Iron, IAB-MG), металлическая часть метеорита Сеймчан (Pallasite, PMG), Челябинск (LL5).

Образцы исследовались методом термомагнитного анализа. Обусловлено это тем что, среди различных магнитных характеристик, температура Кюри зависит только от состава ферромагнитного минерала. В этой работе температура Кюри определяется путём анализа зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от температуры.

Исследования проводились на установке для термомагнитного анализа, состоящей из таких блоков, как:

- намагничивающее устройство, создающее в соленоиде намагничивающее переменное магнитное

поле с амплитудой 50 А/м и частотой намагничивания 500 Гц.

- измерительное устройство, состоящее из двух одинаковых катушек длиной по 50 мм, соединённых встречно и помещённых внутрь соленоида. При включении переменного магнитного поля внутри каждой из катушек наводится ЭДС, однако при встречном включении катушек суммарный сигнал на выходе равен нулю.

Исследуемый образец помещается в кварцевую трубку диаметром 6 мм с запаянным концом, туда же помещается термopара. Кварцевая трубка с образцом и термopарой вносится внутрь печи и, соответственно, внутрь одной из измерительных катушек. При этом происходит разбалансировка катушек, вызванная изменением магнитной восприимчивости среды внутри катушки. Результаты регистрировались с помощью L-card E14-140-M. Температура нагрева в печи регистрируется по оси ОХ термopарой из сплава платина – платина-родий. Нагрев и охлаждение печи регулировались силой тока. Нагрев образцов проводился от 20 °С до 800 °С. Погрешность измерений температуры составляет ± 5 °С.

На образцах из метеорита Челябинск LL5 измерения проводились отдельно светлой и тёмной литологии, а так же отдельно на металлическом фрагменте, массой менее одного грамма, извлечённым

Таблица 1. Характеристические температуры для термомагнитных кривых различных фрагментов метеоритов в градусах Цельсия

Фрагменты метеоритов	Тип метеорита	Номер нагрева	Нагрев	Охлаждение	
			T ₁ , °С	T ₁ , °С	T ₂ , °С
Campo del Cielo	Iron, IAB-MG	1 нагрев	730–740	740–720	640–610
		2 нагрев	730–740	740–720	640–610
Сеймчан	Pallasite, PMG	1 нагрев	735–755	755–735	680–585
		2 нагрев	720–750	750–730	685–580
Muonionalusta	Iron, IVA	1 нагрев	720–740	580–600	
		2 нагрев	720–740	605–580	
Сихотэ-Алинь (обр. № 1)	Iron, IAB	1 нагрев	730–740	650–600	
		2 нагрев	730–740	650–600	
Сихотэ-Алинь (обр. № 2)		1 нагрев	730–750	630–600	
		2 нагрев	730–750	595–640	
Металлическая компонента Челябинского метеорита	LL5	1 нагрев	750–760	690–655	600–585
		2 нагрев	750–780	700–655	605–600

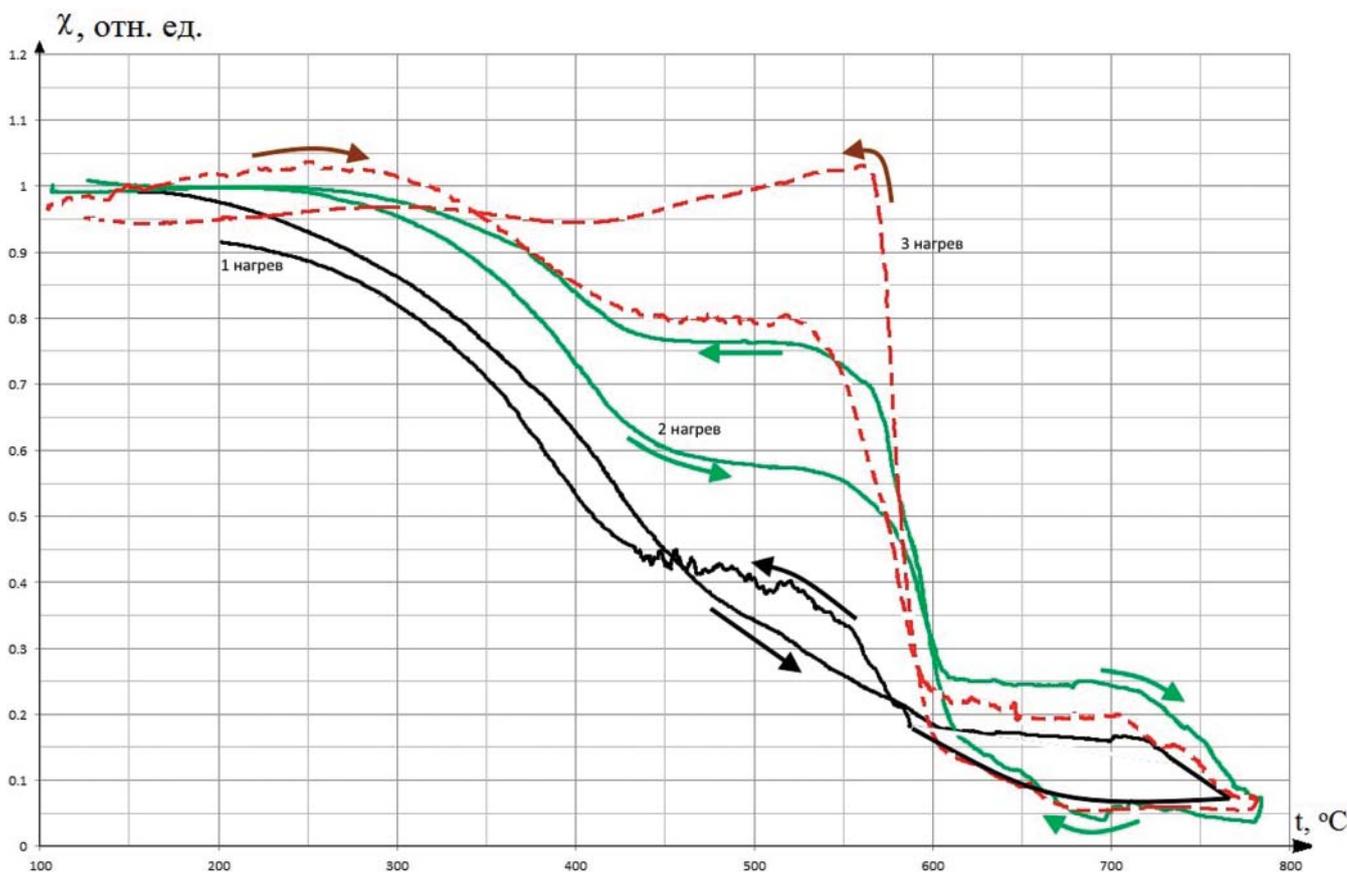


Рис. 1. Кривые термомангнитного анализа светлой компоненты Челябинского метеорита. Чёрный цвет – первый нагрев. Серый цвет – второй нагрев. Пунктир – третий нагрев

из силикатной матрицы. Нагрев темной и светлой компонент проводился три раза. Масса фрагментов темной и светлой компонент в среднем 2.8 грамма. Нагрев металлического фрагмента проводился два раза.

При анализе результатов были использованы «характеристические температуры», раскрывающие связанные с температурой Кюри особенности кривых, которые помогают определить такое свойство кривой, как крутизна спада на участке перехода вещества из ферромагнитной фазы в парамагнитную [Зубов и др., 2001]. Характеристические температуры представлены в табл. 1.

В образцах железных метеоритов плавный ход кривых зависимости магнитной восприимчивости в относительных единицах от температуры и резкий спад при температурах около 720–780 °С говорят о наличии одного ферромагнетика – никелистого железа. Эта температура Кюри является типичной для железных метеоритов, и обычно объясняется переходом $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$. При охлаждении у части фрагментов железных метеоритов (Campo del Cielo, Сеймчан) магнитная восприимчивость восстанавливается поэтапно: первый этап происходит при температурах 755–720 °С, где она возрастает от 10 до 50 %. И второй этап при температурах 685–580 °С, где магнитная восприимчивость достигает первоначального значения.

У остальных железных метеоритов (Muonionalusta, Сихотэ-Алинь) фазовый переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при охлаждении происходит в температурном диапазоне 650–580 °С.

Металлическая компонента метеорита Челябинск имеет термомангнитную кривую, характерную для железных метеоритов. Температура Кюри завышена, скорее всего, из-за меньшего содержания никеля [Гуськова, 1972]. Металлическая компонента метеорита Челябинск также имеет при охлаждении два фазовых перехода при температурах 700–655 °С и 605–585 °С. Важно отметить, что при первом фазовом переходе практически полностью восстанавливается первоначальное значение магнитной восприимчивости, а при втором фазовом переходе дальнейшее увеличение магнитной восприимчивости составляет порядка 10 % относительно первого фазового перехода. Возможно, первый (высокотемпературный) фазовый переход связан с переходом $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$, и соответственно с переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное состояние. Причём наличие второй магнитной фазы в исследуемом образце регистрируется как на кривых нагрева, так и на кривых охлаждения.

Температурный гистерезис для железных метеоритов и металлической компоненты метеорита Челя-

бинск составляет порядка 150–200 °С. Температура Кюри при нагреве понижается в случае увеличения больших содержаний никеля в метеоритах, что так же характерно для сплавов Fe-Ni.

Количество нагревов не влияет на ход кривой магнитной восприимчивости железных метеоритов и металлического фрагмента метеорита Челябинск, что говорит о том, что при повторных нагревах никаких структурных и минералогических изменений не происходит. Исключением является метеорит Сеймчан. Кривые нагрева и охлаждения не совпадают между собой, как и у предыдущих железных метеоритов. Однако у метеорита Сеймчан кривые охлаждения при первом нагреве также не совпадают, причём в диапазоне температур 750–700 °С. Относительное количество магнитной фазы с температурой Кюри 750 °С уменьшилось при втором нагреве примерно в 3 раза.

Терромагнитные кривые тёмной и светлой литологии Челябинского метеорита при первых нагревах не имеют чётко выраженных изменений магнитной восприимчивости во всём температурном диапазоне, и они не представлены в таблице. На рисунке 1 представлены кривые температурной зависимости относительной магнитной восприимчивости для трёх нагревов светлой компоненты Челябинского метеорита.

При повторных нагревах происходит изменение формы терромагнитной кривой для тёмной и светлой литологии метеорита Челябинск, что возможно связано с окислением образцов во время нагрева. Обе компоненты метеорита Челябинск становятся парамагнитными при температуре около 750 гра-

дусов, что соответствует переходу камасит → тэнит при нагревании.

Полученные результаты измерения терромагнитных кривых согласуются с литературными данными [Безаева и др., 2013; Печерский и др., 2012]. Кривые терромагнитного анализа для железных метеоритов и металлической компоненты метеорита Челябинск в целом похожи. Главный магнитный минерал в них – никелистое железо (камасит), с невысоким содержанием никеля. У металлического фрагмента метеорита Челябинск наблюдается более низкое содержание никеля по сравнению с железными метеоритами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуськова Е.Г., Магнитные свойства метеоритов. М.: Наука, 1972. 107 с.
2. Филатов В.В., Иванченко В.С., Глухих И.И. Петромагнетизм в рудной геофизике. Урал. гос. Горный ун-т. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. 414 с.
3. Зубов А.Г., Кирьянов В.Ю., О возможности использования терромагнитных параметров для идентификации вулканических пеплов. // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. Петропавловск-Камчатский: ИВГиГ ДВО РАН, 2001. 267–273 с.
4. Безаева Н.С., Бадюков Д.Д. и др. Магнитные свойства метеорита Челябинск: предварительные результаты. // Геохимия, 2013, № 7, 629–635 с.
5. Печерский Д.М., Кандинов М.Н. и др. Магнитные минералы метеоритов. // Физика земли, 2012 г., № 7–8, 103–120 с.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г.В. Игнатьев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ignatiev.grigoriy@gmail.com

В настоящее время нефть и природный газ являются основными видами сырья для энергетики и химической промышленности. Вместе с тем постоянный рост энергопотребления на фоне истощения запасов традиционных нефтяных и газовых месторождений, перемещения центров добычи в труднодоступные регионы с высокими инвестиционными затратами требуют добычу новых нетрадиционных видов углеводородного сырья: тяжелых нефтей, природных битумов, бурых углей, горючих сланцев. Ресурсы горючих сланцев Российской Федерации весьма значительны и положительным фактором является то, что большая часть этих месторождений располагается на малых глубинах в легкодоступных районах с развитой инфраструктурой. Залежи горючих сланцев в Тимано-Североуральском регионе сосредоточены в четырех крупных сланценосных районах – Сысольском (Вычегодский бассейн), Яренгском (Мезенский бассейн), Ижемском и Большеземельском (Тимано-Печорский бассейн). В границах Мезенского бассейна выделяется перспективная Чим-Лоптюгская площадь, а в ее пределах – одноименное месторождение с частично разведанными и подготовленными к промышленному освоению запасами горючих сланцев [1]. Горючие сланцы по их свойствам, широкой распространённости и значительным запасам могут быть использованы в качестве минерального сырья многоцелевого назначения (энергетического, технологического, энерготехнологического). Так же не исключается извлечение из них некоторых редких металлов.

В настоящей работе представлен материал сланценосных отложений Чим-Лоптюгского месторождения Мезенского бассейна. Методами ИК-спектроскопии были изучены пробы горючих сланцев из разреза скважин 355 (пробы: 355-28, 355-29, 355-44, 355-49 и 355-52) и 539 (пробы: 539-26 и 539-33). Изучались исходные пробы, продукты их полукоксования (пиролиза) и нерастворимые в соляной и плавиковой кислоте остатки проб, для разделения и выявления основных фаз.



Рис. 1. Общая схема обработки проб

Для проведения процесса полукоксования был использован стандартный микрометод определения углеродного остатка. Пиролиз проводили в анализаторе Tanaka Scientific Limited (ACR-M3). Разложение карбонатов проводили путем разложения разбавленной соляной кислотой при нагревании. Разложения силикатов проводили с помощью концентрированной серной и плавиковой кислоты при слабом нагревании. Общая схема представлена ниже на рисунке 1.

На рисунке 2 представлена серия ИК-спектров пробы 355-28 и продуктов ее обработки в спектральном интервале поглощения (400–2000 см^{-1}). Аналогичные спектры зарегистрированы и у других проб. ИК-спектры получены М. Ф. Самотолковой на Фурье-спектрометре ИнфраЛюм ФТ-02 в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Использовались таблетки с навеской пробы 1 и 5 мг в 1 г KBr.

В спектральном интервале 400–4000 см^{-1} у исходных образцов пород наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 3200–3700, 1400–1500, 1000–1200 и 400–600 см^{-1} , узкие линии в области 700–1000 см^{-1} и полосы небольшой интенсивности 1600–1700 см^{-1} . Широкие полосы в области 3200–3600 и 1600–1700 см^{-1} относят к валентным и деформационным колебаниям молекул воды, адсорбированных препаратом. Наличие в пробах органического вещества обуславливает присутствие в ИК-спектрах сложной полосы валентных колебаний алифатических $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групп в области 2800–3000 см^{-1} . Интенсивные полосы в диапазонах 1000–1200 и

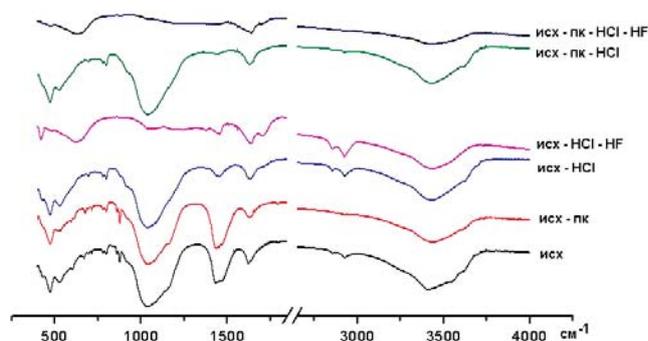


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения пробы 355-28 в исходном состоянии (исх), после процесса коксования (исх-пк) и их обработкой соляной кислотой (исх-пк-HCl) и плавиковой кислотой (исх-пк-HCl-HF, исх-пк-HCl-HF)

Таблица 1. Интегральные интенсивности полос поглощения минеральной и органической фазы в ИК-спектрах

проба	355-28				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	1,22	0,50	0,80	-	0,73
кальцит	0,83	0,91	0,41	-	-
арагонит	0,43	0,40	-	-	-
кварц	1,14	1,12	1,41	-	1,57
гипс	0,33	0,07	-	-	-
органика	2,93	0,22	4,42	12,82	0,28

проба	355-52				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	0,48	0,29	0,22	-	0,71
кальцит	2,95	3,03	0,21	-	-
арагонит	0,55	0,42	-	-	-
кварц	0,90	0,83	0,87	-	1,28
гипс	-	0,05	-	-	-
органика	4,1	0,34	7,29	18,68	0,24

проба	355-29				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	0,64	0,69	0,89	-	0,87
кальцит	1,18	1,45	0,29	-	-
арагонит	0,50	0,44	-	-	-
кварц	1,18	1,24	1,28	-	1,67
гипс	-	0,04	0,05	-	-
органика	4	0,19	4,31	13,62	0,21

проба	539-26				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	0,46	0,33	0,61	-	0,70
кальцит	0,93	1,47	0,15	-	0,15
арагонит	0,64	0,76	-	-	-
кварц	0,98	1,31	0,97	-	1,63
гипс	0,11	0,04	-	-	-
органика	2,95	0,39	4,21	16,18	0,33

проба	355-44				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	0,54	0,39	0,73	-	0,65
кальцит	1,76	1,70	0,24	-	-
арагонит	0,93	0,83	-	-	-
кварц	0,95	1,20	1,17	-	1,66
гипс	-	0,03	-	-	-
органика	3,77	0,26	4,23	14,64	0,16

проба	539-33				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	0,59	0,29	0,46	-	0,51
кальцит	2,30	3,07	0,14	-	0,11
арагонит	0,39	0,48	-	-	-
кварц	0,88	0,81	1,19	-	1,28
гипс	-	0,07	-	-	-
органика	5,45	0,36	7,78	18,34	0,38

проба	355-49				
	исх	исх-ПК	исх-НСИ	исх-НСИ-НФ	исх-ПК-НСИ
каолинит	0,47	0,29	0,81	-	1,11
кальцит	3,61	3,62	0,26	-	0,40
арагонит	0,75	0,67	-	-	-
кварц	0,72	0,60	1,70	-	1,88
гипс	-	0,08	-	-	-
органика	1,42	0,39	0,49	1,38	0,25

400–600 см⁻¹ и узкие пики 912, 798, 779 см⁻¹ относятся к колебаниям Si–O–Si и Al–O–Si кремнекислородной подрешетки силикатов. Полосы ИК-поглощения относятся к каолиниту (из них проявлены 1014, 911, 538, 470 и 434 см⁻¹) и кварцу (1165, 1088, 798, 780, 695, 514 и 465 см⁻¹). Интенсивная полоса 1400–1500 см⁻¹, а также узкие пики 876, 860, 712 см⁻¹ связаны с CO₃²⁻ колебаниями решетки кальцита. Полосы относятся к кальциту (из них проявлены 1398, 876 и 712 см⁻¹) и арагониту (1479, 860 и 712 см⁻¹). В спектрах всех образцов присутствует также линия пирита 428 см⁻¹. В некоторых образцах выявлена линия гипса (670 см⁻¹).

Процесс полукоксования не влечет за собой существенных изменений в «минеральной» части спектра ИК-поглощения проб. Интенсивность «органической» части после такой обработки проб существенно понижается. Обработка проб разбавленной соляной кислотой приводит к отделению «карбонатной» части пород, без существенных изменений полос поглощения остальных компонентов. После обработки

проб в плавиковой кислоте удаляется «силикатная» часть породы.

Для количественного определения минеральной и органической фазы использовали спектры ИК-поглощения. Для каждой фазы была выделена характерная полоса ИК-поглощения: каолинит 911 см⁻¹, кальцит 876 см⁻¹, арагонит 860 см⁻¹, кварц 780–798 см⁻¹, гипс 670 см⁻¹, органическая фаза 2800–3000 см⁻¹. Все фазы минеральной и органической части подсчитаны путем определения интегральной площади под пиком и представлены в таблице 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурцев И.Н., Салдин В.А., Анищенко Л.А. и др. Горючие сланцы Тимано-Североуральского региона: новые результаты исследований, новые перспективы освоения // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2010. № 2. С. 2–3.
2. Лютов В.П., Бурцев И.Н., Салдин В.А., Головатая О. С. ЭПР и ИК-спектроскопия горючих сланцев: вещественный состав и формы локализации тяжелых металлов (Чим-Лоптюгское месторождение, Республика Коми) // Минералогия техногенеза–2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 115–132.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ Sr-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТГИДРОСИЛАПАТИТА НА РЗЛИЧНЫХ СПЛАВАХ ТИТАНА

Р.Р. Измайлов¹, Ю.В. Церих¹, О.А. Голованова¹, С.А. Гынгазов²

¹Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, r.r.izmailov@gmail.com

²Национальный Томский политехнический университет, г. Томск, golovanoa2000@mail.com

Восстановление поврежденных тканей организма биосовместимыми материалами — актуальная проблема современной медицины. Костная ткань представляет собой композиционный материал на основе ультрадисперсного карбонатсодержащего гидроксилапатита и белка коллагена с многоуровневой структурной организацией компонентов. Минеральные фазы природной костной ткани, дентина и эмали содержат значительное количество физиологически важных элементов: Na, Mg, K, Cl, F, а также карбонатные и силикатные группы.

В силу сходства химического состава, материалы на основе фосфатов кальция находят широкое применение в медицине при операциях по восстановлению целостности поврежденной кости. Считается, что не только химический состав, но и морфология синтетических кристаллов гидроксилапатита и композитов на его основе является важной характеристикой, определяющей отклик организма на чужеродный материал [1–9]. В связи с чем целью данной работы являлось модификация сплавов титана с использованием физических и химических методов.

Для модификации сплавов титана применялся ионный пучок наносекундной длительности и травильный раствор, содержащий концентрированную плавиковую кислоту.

Для проведения экспериментов для получения покрытий на основе фосфатов кальция были выбраны 6 образцов пластинок ВТ1-00 (n = 3, n = 10), ВТ6 (n = 3, n = 10), ВТ1 (травленные 10 секунд и 2 минуты), на которые нанесли до полного высыхания суспензии разной концентрации (табл. 1). В качестве суспензионного материала использовали Sr-содержащий апатит, полученный при использовании разных стронций-содержащих агентов препарата «Бивалос» и кристаллогидрата стронция.

Полученные покрытия были проанализированы с помощью электронной растровой микроскопии (рис. 1–3). Преобладающий размер первичных частиц гидроксилапатита составляет 2–5 мкм, но для образца ВТ1 (n = 10) наблюдали частицы с размерами ~ 1 мкм. Первичные частицы образуют агрегаты с размерами 15–40 и 80–130 мкм для образца ВТ1 (n = 3). Для образца ВТ1 (n = 10) наблюдали агрегаты первичных

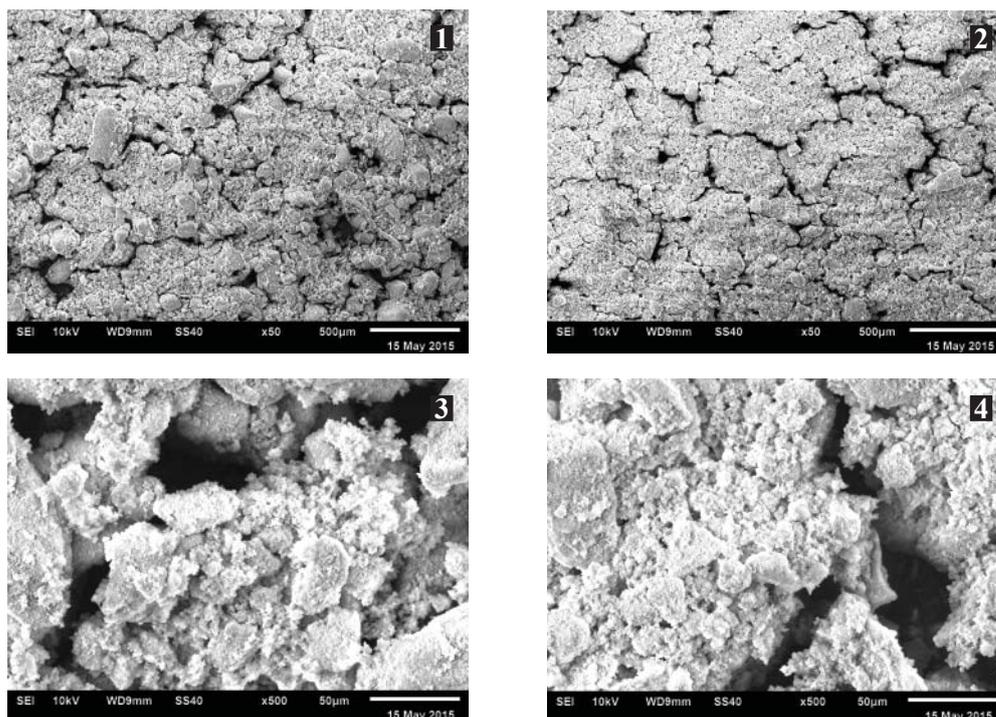


Рис. 1. ЭМ изображение поверхности центра слоя образцов ВТ1 n = 3 (1, 3) и ВТ1 n = 10 (2, 4)

Таблица 1. Образцы, исследуемые электронной спектроскопией

Пластика	Содержание Sr	Неделя	Суспензия	Wa/Wk
BT6 n = 3	50 % (соль)	1	10 %	0,9341
BT6 n = 10	10 % (препарат)	1	10 %	0,9146
BT1 n = 3	50 % (соль)	1	1 %	0,9086
BT1 n = 10	50 % (соль)	1	5 %	0,9966
BT1 (травл. 10 сек)	10 % (препарат)	1	2 %	0,9596
BT1 (травл. 2 мин)	10 % (препарат)	2	10 %	0,9401

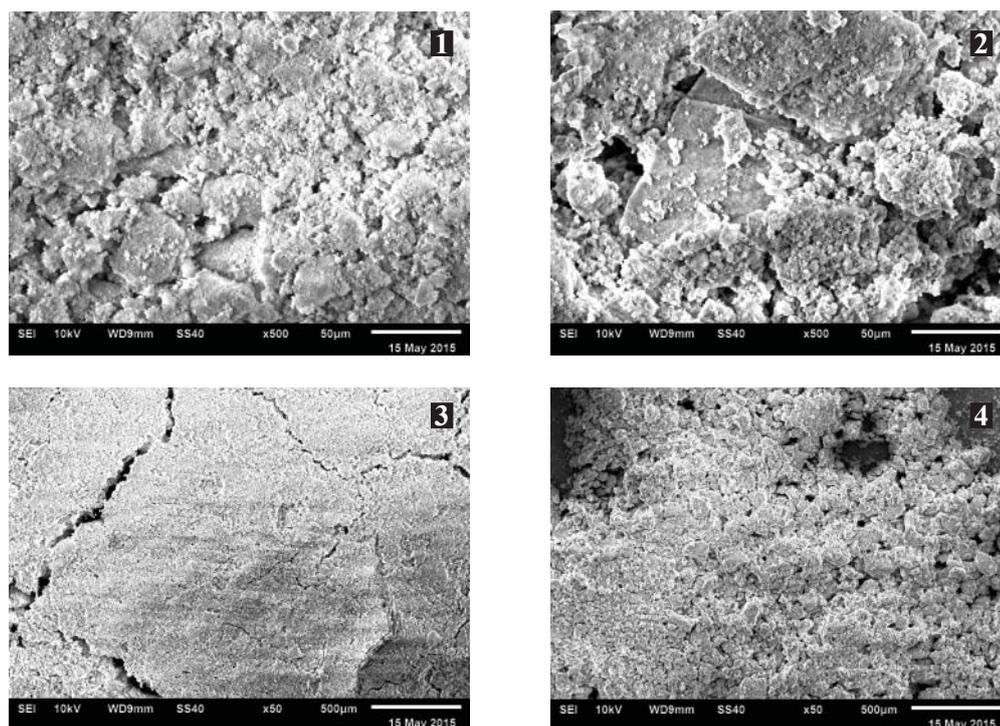


Рис. 2. ЭМ изображение поверхности центра слоя образцов BT6 n = 3 (1, 3) и BT6 n = 10 (2, 4)

частиц как с размерами 10–30 мкм, так и 40–65 мкм, а также ~100 мкм. Для данных образцов агрегаты первичных частиц образуют блоки (конгломераты или агломераты) с размерами 300–900 мкм.

При увеличении концентрации фосфатов кальция в используемой суспензии для нанесения покрытия заметно, что агрегаты характеризуются различными размерами, так, более крупные частицы 5 %-ной суспензии расположены плотнее друг другу, вероятно, это обусловлено наличием большего количества центров кристаллизации при более высоких концентрациях фосфата кальция в суспензии. Замечено, что у образца BT1 (n = 10) коэффициент смачиваемости равен 0,99, вследствие чего покрытие нанесенной суспензии является более однородным и равномерным.

Следует отметить, что для образца BT6 n = 10 не наблюдали блочной структуры. Возможно, это связано с тем, что на данном образце слой осыпался при перемещении в камере микроскопа.

На рис. 28 приведены ЭМ изображения поверхности центра слоя из гидроксилатапата для образцов травления в HF при разном времени. Размер первичных частиц данных образцов составляет 1–5 мкм. Частицы образуют агрегаты с размерами 10–200 мкм для образца с длительностью травления 10 сек и 10–100 мкм для образца травления в течение 2 минут.

Поверхность покрытия на титановой подложке, которую подвергли травлению 2 минуты, более плотное и равномерное, а агрегаты имеют меньший размер, чем образца, который травили 10 сек. По нашему мнению, это связано с составом 10 %-ной суспензии и поверхностными свойствами покрытия. Результаты данной работы могут быть полезными для разработки металлических имплантатов на основе титана и фосфатов кальция.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-33-50314- мол_нр и № 15-29-04839 офи_м).

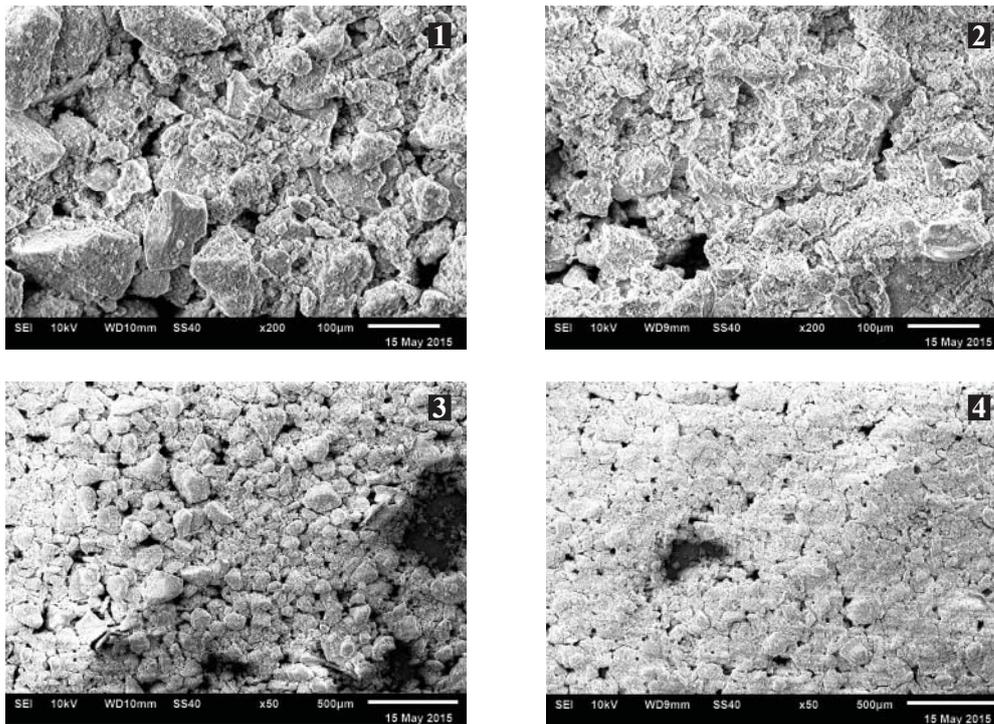


Рис. 3. ЭМ изображение поверхности центра слоя образцов травл. 10 сек (1, 3) и травл. 2 мин. (2, 4)

ЛИТЕРАТУРА

1. Параскевич В.Л. Дентальная имплантология: Основы теории и практики: Науч.-практ. пособие. Минск.: ООО «Юнипресс», 2002. 368 с.
2. Kokubo T, Kim H.M., Kawashita M. Novel bioactive materials with difference mechanical properties. *Biomater.* 24(13) 2003. P. 2161–2175.
3. ГОСТ Р 19807–91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. Введ. 1992-07-01. М.: Изд-во стандартов, 1992. 6 с.
4. М.С. Блантер, В.Я. Кершенбаум, Г.Г. Мухин и др. *Металлы. Строение. Свойства. Обработка* – М.: Наука и техника, 2012. 710 с.
5. Hamdi M., Ektessabi A.M. Electron beam deposition of thin bioceramic film for biomedical implants. *Thin Solid Films* 2001. P. 385–390.
6. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев и др. *Курс физической химии. Т. 2.* М.: Химия, 1973. 625 С.
7. Беккерт М., Клемм Х. *Справочник по металлографическому травлению.* Лейпциг: 1976. М: Металлургия, 1979. 336 с.
8. Sun L, Berndt CC, Gross KA, Kucuk A. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed J. *Biomed Mater Res.* 2001; 58 (5): p.570–592.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Sr-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА НА РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВАХ ТИТАНА

Р.Р. Измайлов¹, Ю.В. Церих¹, О.А. Голованова¹, С.А. Гынгазов²

¹Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, r.r.izmailov@gmail.com

²Национальный Томский политехнический университет, г. Томск, golovanoa2000@mail.com

Фосфаты кальция и композиты на их основе до сих пор остаются широко востребованными на рынке биоматериалов и находят широкое применение в пластике костных тканей, пищевой и фармацевтической промышленности [1–10]. Металлокерамические конструкции на их основе являются незаменимыми в области тотального протезирования. Исследователи всего мира разрабатывают методы совершенствования данных конструкций. Одним из подходов является изучение адгезионных характеристик полученных композитов. Важными характеристиками покрытий являются адгезионная прочность, фазовый состав и кристалличность структуры, которые определяют в дальнейшем устойчивость биоконструкций к резорбции [Баринов, 2005]. Поэтому необходимо регулировать условия обработки имплантатов и оптимизировать процесс приготовления фосфатов кальция. В данной работе в качестве адгезионного материала использовали суспензии, приготовленные из смесей фосфатов кальция, содержащих в своём составе различное количество синтезированного Sr-содержащего карбонатгидроксилапатита и дистиллированной воды.

Полученные суспензии наносили на титановые пластинки различных марок: ВТ1-00, ВТ1-00 и ВТ6 с обработкой мощным ионизационным пучком с количеством облучений $n = 3$, $n = 10$, 4 пластинки ВТ1-00, которые травили 10 секунд, 30 секунд, 1 минуту и 2 минуты. Таким образом, было изучено 160 облученных пластин и 128 травленных.

Затем была рассчитана энергия адгезии и когезии наносимой суспензии фосфата кальция к твердой поверхности титановых образцов на основании уравнения Юнга-Дюпре (1). Для этого предварительно измерили краевой угол смачивания и поверхностное натяжение приготовленных суспензий (табл. 1).

$$W_a = \sigma_{01}(1 + \cos\Theta), \quad (1)$$

где W_a – энергия адгезии, σ_{01} – поверхностное натяжение на границе газ – жидкость, $\cos\Theta$ – косинус краевого угла смачивания.

Установлено, что с увеличением концентрации катионов стронция для образцов, синтезированных из неорганической соли стронция в течение 1 и 4 недель, происходит увеличение поверхностного натяжения. Вероятно, это обусловлено монофазным составом образцов. Для образцов, в которых поставщиком катионов стронция был препарат «Бивалос», изменение концентрации Sr^{2+} в суспензии приводит к неоднозначным результатам.

Для характеристики получаемых покрытий важным является соотношение значений энергии адгезии и когезии. Для установления соотношения между энергией адгезии и когезии (W_k) преобразуем уравнения Юнга-Дюпре:

$$\frac{W_a}{\sigma_{01}} = 1 + \cos\theta \quad (2),$$

$$\frac{W_a}{2\sigma_{01}} = \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (3).$$

Так как $W_k = 2\sigma_{01}$ (4),

то $\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos\theta}{2}$ (5).

Известно, что если это соотношение близко к единице, то наблюдается хорошее смачивание.

Полученные результаты были обработаны в программе Statistica с помощью дискриминантного анализа. Были введены следующие обозначения:

0 – плохое смачивание: $\frac{W_a}{W_k} < 0,85$;

1 – хорошее смачивание: $0,86 < \frac{W_a}{W_k} < 0,95$;

2 – отличное смачивание: $0,96 < \frac{W_a}{W_k} < 1$.

На диаграмме (рис. 1) представлено распределение отношений энергий для облученных пластинок.

Таблица 1. Поверхностное натяжение суспензии фосфатов кальция

	Соль 50 %				Препарат 10 %			
	1 неделя	2 недели	3 недели	4 недели	1 неделя	2 недели	3 недели	4 недели
1 %	71,38	77,32	76,48	71,38	76,48	74,72	72,99	72,99
2 %	74,72	77,32	76,48	76,48	71,38	71,38	76,48	76,48
5 %	74,72	81,06	76,48	76,48	71,38	71,38	76,48	76,48
10 %	79,15	79,15	74,72	80,32	74,72	73,84	76,48	76,48

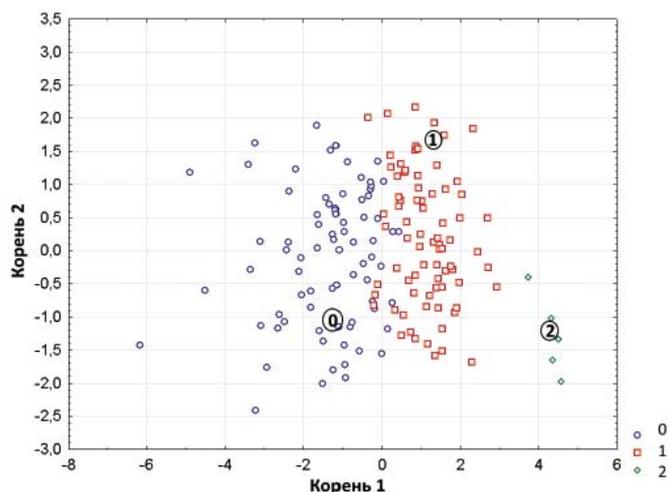


Рис. 1. Диаграмма рассеяния для исследуемых групп облученных образцов

Образцы, принадлежащие одинаковым группам, локализованы в определенных областях плоскости.

При анализе стандартизированных коэффициентов был сделан вывод, что чем больше в фазовом составе брусшита, тем менее вероятно, что исследуемый образец будет характеризоваться отличным смачиванием. К этой группе были отнесены образцы со временем выдерживания 1 и 2 недели. Переменная «концентрация суспензии» также дает вклад в эту функцию: чем больше концентрация, тем менее вероятно, что коэффициент смачивания будет меньше 0,96.

Смачиваемость травленных образцов титана была обработана тем же способом (рис. 2). В этом случае наблюдается похожее распределение по группам, как и в случае облученных пластин: группа с отличным смачиванием немногочисленна и выделена зеленым цветом. С помощью анализа стандартизированных коэффициентов был сделан вывод, что время травления не влияет на способность к смачиванию. Но на это влияет агент ионов стронция: в присутствии кристаллогидрата стронция смачиваемость эффективнее, чем в случае использования препарата.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-33-50314- мол_нр и № 15-29-04839 офу_м).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Xia, C. Lindahl, J. Lausmaa, H. Engqvist Biomimetic Hydroxyapatite Deposition on Titanium Oxide Surfaces for Biomedical Application. *Advances in Biomimetics*. InTech Education and Publishers, April 2011. P. 429–452.
2. Wang X, Li Y, Hodgson PD, Wen C. Biomimetic modification of porous TiNbZr alloy scaffold for bone tissue engineering. *Tissue Engineering – Part A*. 2010;16(1): p.309–316.

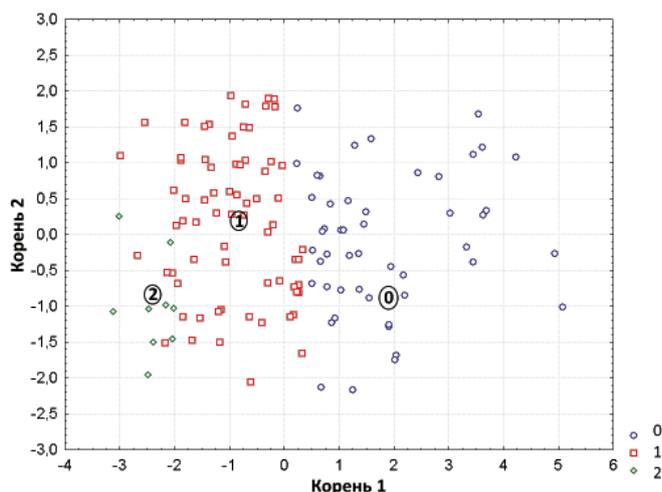


Рис. 2. Диаграмма рассеяния для исследуемых групп травленных образцов

3. Habibovic P, Barrère F, Van Blitterswijk CA, De Groot K, Layrolle P. Biomimetic Hydroxyapatite coating on metal implants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002; 85(3). P. 517–22.
4. Duan K, Tang A, Wang RZ. A new evaporation-based method for the preparation of biomimetic calcium phosphate coatings on metals. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. 2009;29(4). P. 1334–1337.
5. Lindahl, C. Biomimetic Deposition of Hydroxyapatite on Titanium Implant Materials. *Acta Universitat is Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 986. 2012. 57 p.
6. Lu X, Zhao ZF, Leng Y. Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces. *Mater. Sci. Eng.*, 2007; 27 (4). P. 700–708.
7. Pichugin VF, Surmenev RA, Shesterikov EV, Ryabtseva MA, Eshenko EV, Tverdokhlebov SI, et al. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties. *Surface and Coatings Technology*. 2008; 202(16). P. 3913–3920.
8. Антонова О.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Ферро Д., Баринов С.М. Изучение биомиметических покрытий на титане. *Перспективные материалы*, 2007, № 6. С. 44–49.
9. Зацепин С.Т. Костная патология взрослых. – М: Медицина, 2001. 640 с.
10. Новиков Г.А., Чиссов В.И., Модников О.П. Современные подходы к лечению множественного метастатического поражения костей // Курс лекций по паллиативной помощи онкологическим больным. – М., 2006. С. 493–540.
11. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ СФАЛЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАНДИЗА

З.Ч. Кадилова¹, Д.С. Рахмонова²

¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, zuhra_kadirova@yahoo.com,

²Национальный Университет Узбекистана, г. Ташкент

Сфалерит является одним из главных источников получения цинка из рудного сырья, которое обычно находится в сульфидном состоянии. Из сфалерита выплавляют металлический цинк, попутно извлекают примеси: Cd, In, Ga и другие ценные компоненты [Babu, 2002]. Сфалерит используют в лакокрасочном производстве для изготовления цинковых белил, применяют для получения латуни. Большое значение имеет получение из природного сфалерита химически чистого люминофорного ZnS, активированного Ag, Cu, который применяют для изготовления люминофоров, различных светосоставов и светящихся красок. Кроме того, природный сфалерит может быть использован в качестве фотокатализатора разложения красителей в воде [Yan Li, 2009].

В работе исследованы цинковые концентраты, полученные из месторождений Хандиза. В Узбекистане на Алмалыкском ГМК ведется переработка полиметаллических руд месторождения Хандиза [Фарманов, 2011]. Полиметаллические руды месторождения Хандиза комплексные, т.е. содержат кроме цинка свинец, медь, железо, серебро и другие металлы. Учитывая объем производства цинкового концентрата, в настоящее время необходимо произвести комплексную переработку сфалеритового концентрата, поскольку на настоящий момент выпускаемый заводом цинковый концентрат помимо цинка может содержать дополнительно такие ценные компоненты как золото, серебро, индий, кадмий, медь и другие металлы, которые не извлекаются.

С целью совершенствования технологии переработки полиметаллического сырья и выработки стратегии полной комплексной переработки необходимо детальное исследование минералогического и химического состава как руды месторождения Хандиза, так и получаемых сфалеритовых концентратов, содержащих ряд ценных компонентов.

В работе применялись следующие методы исследования химического и минералогического состава цинковых концентратов и руды – ИСП-МС, атомно-абсорбционный анализ (Perkin-Elmer, AAS-30-UCA-690 Elan), рентгенофазовый анализ (Shimadzu, XRD 6100), ИК-спектроскопия (Shimadzu, IRAffinity-1), электронная микроскопия (Jeol).

Установлено, что в составе руд месторождения Хандиза присутствуют более 100 минералов. Основной нерудный минерал – кварц (80–90 % нерудная составляющая), в то время как доля алюмосиликатов составляет (2–10 %). По степени насыщенности сульфидами выделяются руды сплошные (сумма сульфидов 50–95 %), прожилково-вкрапленные (10–20 %) и смешанные (менее 50 %).

В целом, на месторождении Хандиза выделяются 2 типа руд:

- крупнозернистые массивные и прожилково-вкрапленные существенно колчеданные руды в известково-кремнистых породах;
- массивно колчеданно-полиметаллические и прожилково-вкрапленные полиметаллические руды в вулканогенном горизонте.

Анализ химического состава показал, что руды месторождения Хандиза имеют комплексный состав. Среди главнейших примесей – серебро (7,87–265,05 г/т), кадмий (0,016–0,079 %), медь (0,16–1,76 %), сера (3,44 %), золото (0,01–2,16 г/т). Большинство элементов находится в виде изоморфной смеси в сульфидах, а золото и, частично, серебро в элементарном виде и виде минералов (Таблица 1).

Содержание серебра возрастает от колчеданных руд карбонатно-кремнистого горизонта к колчеданно-полиметаллическим. Во всех разновидностях колчеданных руд преобладает пирит (при вариациях содержаний от 60 до 90 %), сфалерит, галенит и халькопирит – 5–7 %. Нерудные минералы представлены: серицитом (до 55 %), кварцем (до 30 %), хлоритом (до 8 %) и карбонатами. Содержание Pb в рудах этого типа редко превышают 1–3 %, Zn – 3,0–5 %, Cu – 0,25 %.

Сложный минералогический состав имеют массивные и прожилково-вкрапленные колчеданно-полиметаллические и полиметаллические руды, содержащие более 100 минералов. Рудные в основном представлены сфалеритом, галенитом, пиритом, халькопиритом, блеклой рудой (95% от массы руды). В небольших количествах присутствуют самородное золото, минералы серебра, арсенипирит, марказит, пирротин, гематит, магнетит, борнит. Нерудные представлены кварцем (80–90 % нерудной составляющей), серицитом 2–10 %, хлоритом и карбонатом (менее 1 %).

Таблица 1. Минеральный состав руды месторождения Хандиза

Минералы	Название	Формула
Главные рудные	пирит	FeS_2
	сфалерит	ZnS
	галенит	PbS
	халькопирит	CuFeS_2
Блеклые руды	тетраэдрит	Cu_3SbS_3
	теннантит	Cu_3AsS_3
	фрейбергит	$\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Редкие	марказит	FeS_2
	пирротин	Fe_6S_7 и до $\text{Fe}_{11}\text{nS}_{12}$ ($n \leq 11$) FeS-троилит
	арсенопирит	$\text{Fe}[\text{AsS}]$
	магнетит	Fe_3O_4
Минералы золота	самородное золото	Au
	электрум	Au-Ag
	кюстелит	Au
Минералы серебра	аргентит	Ag_2S
	акантит	Ag_2S
	полибазит	$(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
	пираргирит	Ag_3SbS_3
	ялпаит	Ag_3CuS_2
	штрмейерит	CuAgS
	аргентопирит	AgFe_2S_3
Основные нерудные минералы	кварц	SiO_2
	кальцит	CaCO_3
	доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	анкерит	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe})[\text{CO}_3]_2$
	серицит	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	хлорит	$(\text{Mn,Al})_6(\text{OH})_8((\text{Si,Al})_2$

В таблице приведены данные спектрального анализа образцов сфалеритового концентрата Алмалыкского ГКМ и установлены показатели массовых долей нормируемых примесей при условии соответствия массовой доли цинка 45–50 %. Массовая доля воды в цинковых концентратах вне зависимости от granulometric composition была не более 9 %, что установлено с помощью данных термического анализа.

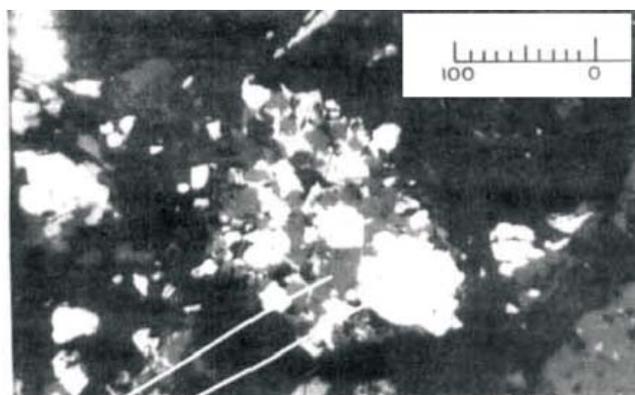
По данным спектрального анализа по сравнению с известными цинковыми концентратами, исследуемые концентраты характеризуются повышенным содержанием Ca, Na, K, низким содержанием Fe, а также низким содержанием As и полным отсут-

Таблица 2. Данные спектрального элементного анализа цинкового концентрата

Элемент	Спектральный анализ, %	ИСП-МС, %
Si	2-8	He опр
Al	0.5-3	0.36-1.56
Ca	0.1-0.8	0.68-0.39
Na+K	0.2	0.14-0.72
Fe	2-1	6.31-3.71
Mg	3	0.49-0.53
Au	0	0.00005-0.00004
Ag	0.01	0.02-0.01
Cu	1-0.6	1.27-0.62
Pb	2-1.5	4.03-3.51
Zn	50-45	46.41-45.13
As	0.1-0.03	0.0021-0.0015
Sb	0.3-0.05	0.09-0.02
Cd	0	0.09-0.09
In	0	0.0003-0.0020

ствием In в концентрате. Однако, при сравнении данных, полученных с помощью спектрального анализа и данных ИСП-МС, которые показывают концентрации металлов после растворения пробы концентрата и перевода металлов в растворенную форму, однозначно доказано, наличие в концентрате золота, кадмия и индия.

Цинковый концентрат имеет сложный состав и содержит более 20 химических элементов, где цинк представляется в виде сульфида в бета-форме (сфалерит, цинковая обманка), наблюдается присутствие кварца. Данные электронной микроскопии и рентгенофазового анализа свидетельствуют, что сфалеритовый цинковый концентрат представляет собой смесь природных минералов (ZnS , CuFeS_2 , CaTiO_3 , FeS_2 и др.) (рис. 1, 2).



Пирит
Сфалерит

Рис. 1. Фотомикротография цинкового концентрата (мкм)

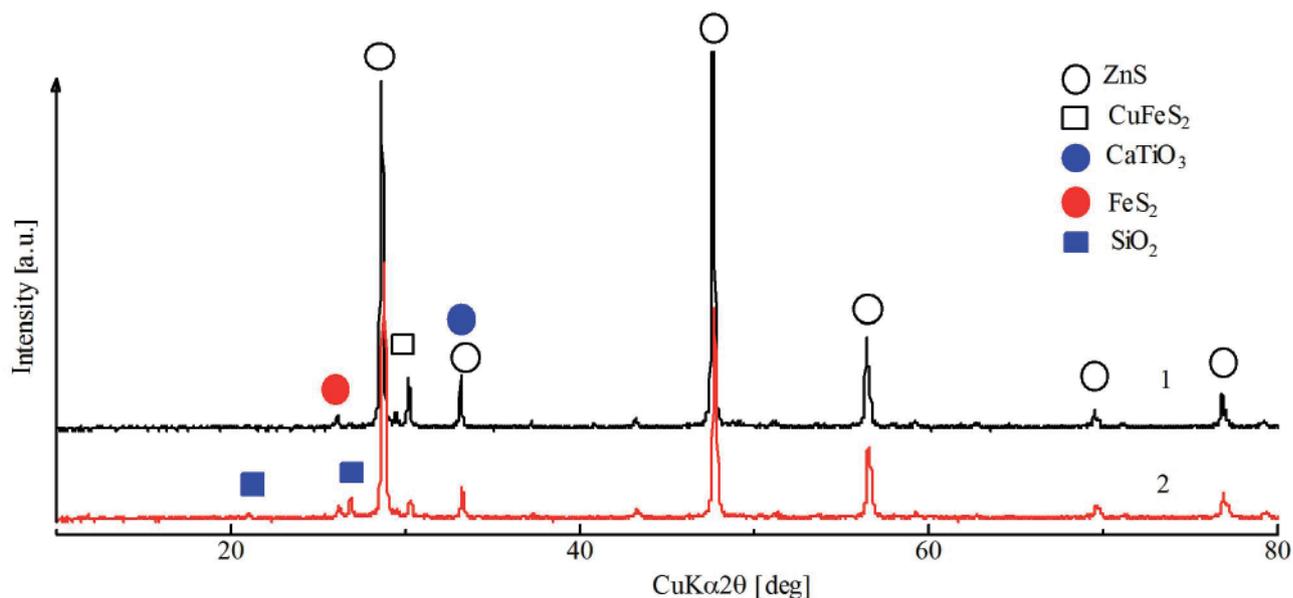


Рис. 2. Рентгенограмма цинкового концентрата

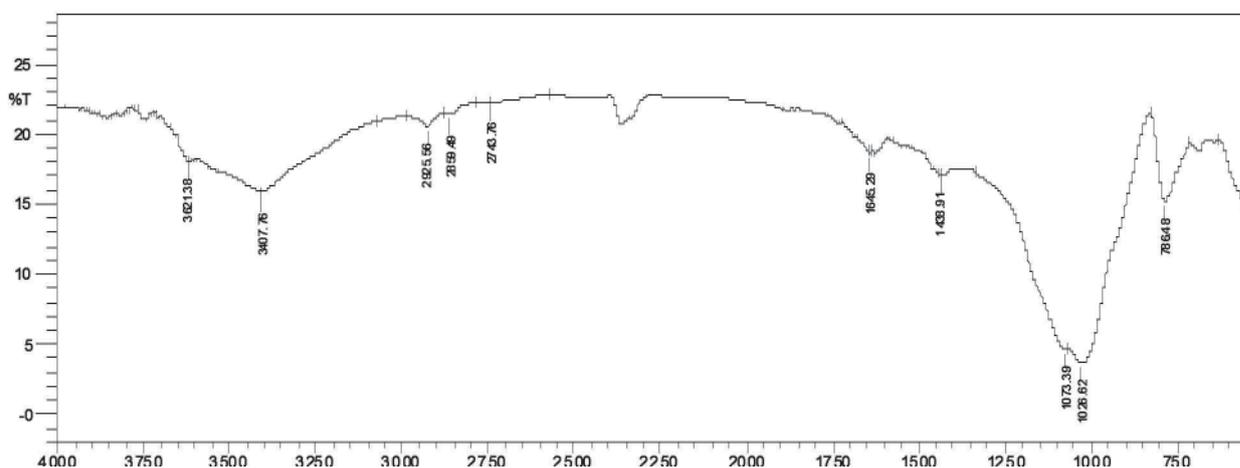


Рис. 3. ИК-спектры образцов цинкового концентрата (образец 2, Si – 8%)

На рис. 3. приведен ИК-спектр концентрата, который свидетельствует о наличии полос поглощения валентных колебаний ОН-групп в районе $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, полосы, отвечающие колебаниям Si - O - Al и Si - O-связей ($1100\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Полосы имеют уширенную структуру, вследствие межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре минерального объекта.

Таким образом, полученные данные по изучению минералогического и химического состава цинкового концентрата показывают, что сфалеритовый цинковый концентрат месторождения Хандиза представляет интерес для металлургической переработки с целью эффективного извлечения ценных компонентов концентрата цинкового производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.N. Babu, K.K. Sahu, B.D. Pandey Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates // *Hydrometallurgy*. 2002. 64. P. 119–129.
2. Yan Li, Anhuai Lu, Song Jin, Changqiu Wang, Photo-reductive decolorization of an azo dye by natural sphalerite: Case study of a new type of visible light-sensitized photocatalyst // *J. Hazard. Mater.* 2009. 170. P 479–486.
3. Фарманов А.К. Алмалыкский ГМК – за годы независимости Республики Узбекистан // *Горный вестник Узбекистана*, 2011, 2, С. 8–13.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

З.Ч. Кадирова¹, Д.С. Рахмонова², Ш. Элова², З. Рузиева²

¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, zuhra_kadirova@yahoo.com,

²Национальный Университет Узбекистана, г. Ташкент

Наиболее рациональные способы очистки воды в мировой практике основаны на сорбционных методах очистки, которые связаны с применением различных сорбентов, получаемых в результате утилизации отходов производств. Нами получены минеральные сорбенты на основе композиционных материалов из неорганических прекурсоров. Известно, что сочетание неорганических сорбентов в системе CaO-Al₂O₃(Fe₂O₃)-SiO₂ [Okada, 2007], таких как (фосфогипс + каолин) [Cesur, 2007] и (отработанный нефтехимический катализатор + металлургический шлак) [Dimitrova, 1996] позволяет создать материалы, способные эффективно сорбировать как неорганические ионы из растворов, так и органические поллютанты. Путем варьирования состава материала и условий термической активации (T = 500–1000 °C) нами были получены материалы, обладающие хорошими сорбционными свойствами по отношению к различным ионам тяжелых металлов из водных растворов. Материалы, которые показали хорошую сорбционную активность по отношению к ионам никеля, меди и других ионов тяжелых металлов, аммония и фосфатов были изучены с помощью рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ исходных материалов и синтезированных новых материалов для сорбции проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6100 с монохроматическим излучением, CuKα, диапазон сканирования 2θ равен 3–80°, скорость сканирования 4 °C/мин, элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-700. Дифрактограммы анализировали с помощью PDF базы данных и пакета программ JADE. Данные элементного анализа приведены в таблице 1.

Дифрактограммы исходных материалов приведены на Рис. 1. Основной кристаллической фазой исходного Ангреновского каолина является каолинит и кварц, а Алмалыкского фосфогипса – CaSO₄·2H₂O и CaSO₄. Дифрактограмма сталелитейного шлака характеризуется рядом кристаллических фаз – браунмиллерит (Ca₂FeAlO₅, PDF# 98-000-0129), гибсит (Al₂Ca₃(SiO₄)₂·16(OH)_{3,36}, PDF# 98-000-0245), ларнит (Ca₂SiO₄, PDF# 98-000-0275) и вюстит (FeO, PDF# 98-000-0464). В случае же отработанного катализатора основными фазами являются γ-Al₂O₃ (PDF# 29-0063), γ-AlOOH (PDF# 21-1307) и галит – NaCl (PDF# 05-0628). Каолинит, обожженный при 600 °C имеет в своем

Таблица 1. Химический состав и свойства исходных материалов

Содержание	Ангреновский каолин	Алмалыкский фосфогипс	Сталелитейный шлак	Отработанный катализатор
SiO ₂	55.63	1.89	23.40	0.11
Al ₂ O ₃	29.59	0.08	8.46	70.90
Fe ₂ O ₃	0.93	-	31.66	-
TiO ₂	0.44	-	0.95	-
CaO	0.10	36.48	22.14	0.15
MgO	0.10	-	6.47	-
Na ₂ O	1.38	-	3.26	1.33
P ₂ O ₅	-	0.44	-	-
SO ₃	-	49.89	-	-
MnO	-	-	3.66	-
Cl	-	-	-	2.08
L.o.I.	11.83	11.22	-	25.43
Плотность (г/см ³)	2.63	2.34	3.72	2.67
Средний размер частиц (μm)	22.53	58.30	38.12	27.52
Удельная поверхность area (м ² /г)	14.72 7.35 (900 °C)	14.00 1.52 (900 °C)	2.10 0.80 (900 °C)	153.45 56.56 (900 °C)

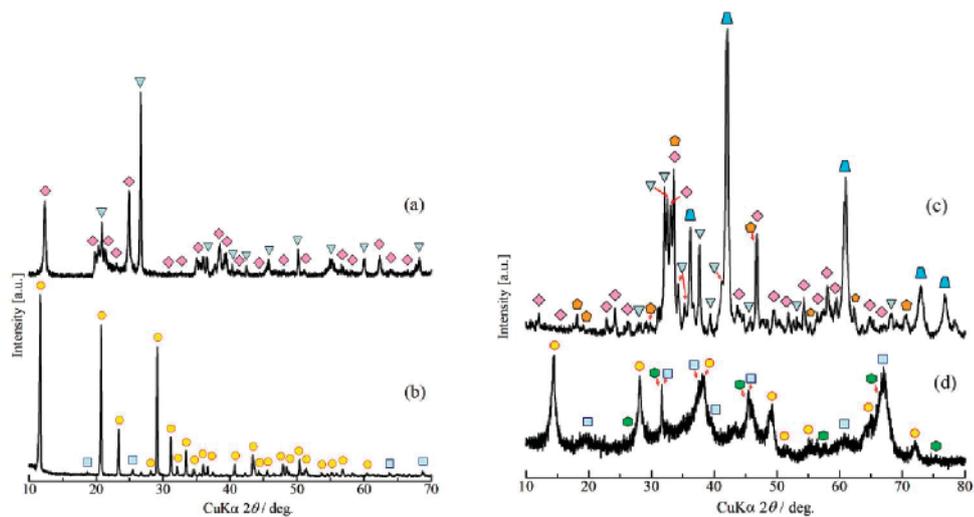


Рис. 1. Дифрактограммы Ангренского каолина (а), Алмалыкского фосфогипса (○ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ◇ – каолинит; □ – CaSO_4 ; ▽ – кварц); сталелитейного шлака (с) и отработанного алюминийоксидного катализатора (d) (трапеция – вюстит; пятиугольник – гибсит; ромб – браунмиллит; треугольник – ларнит; квадрат – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; круг – бемит; шестиугольник – галит)

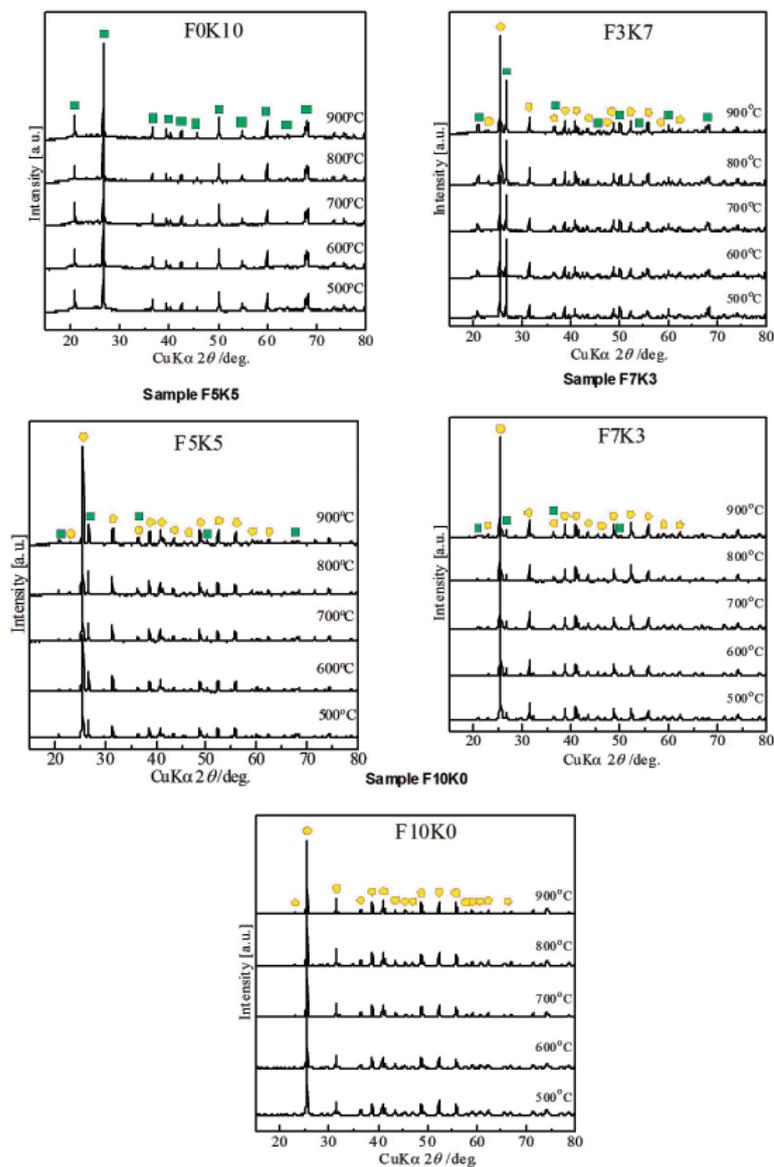


Рис. 2. Дифрактограммы образцов фосфогипса (F), Ангренского каолина (K) и композиций материалов на их основе. (○ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ▽ – кварц)

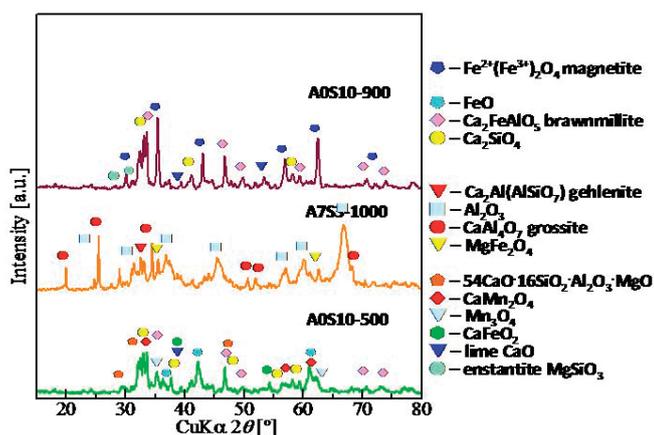


Рис. 3 Дифрактограммы сталелитейного шлака (S) и материалов на основе его композиции с отработанным катализатором (A)

составе только кристаллическую фазу кварца, в то время как добавление фосфогипса дополнительно приводит к образованию CaSiO_3 , and CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2$ (хартруит) (рис. 2).

Кристаллические фазы, образующиеся в процессе обжига шлака и смеси шлака и катализатора, приведены на рис. 3. Для образца шлака, обожженного при 500 °C, в составе находятся кристаллические фазы FeO , $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, $54\text{CaO}\cdot 16\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}$ (PDF# 00-011-0593), Ca_2SiO_4 (PDF# 33-302), CaMn_2O_4 (PDF# 00-019-00236), Mn_3O_4 (PDF# 00-013-0162), CaFeO_2 (PDF# 00-021-0917) и CaO (PDF# 98-000-0284). Дальнейшее нагревание до 900 °C приводит к образованию следующих фаз - Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$,

$54\text{CaO}\cdot 16\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}$, CaO , MgSiO_3 (PDF# 98-000-0206) and $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ (PDF# 19-0629). При этом для смеси шлака и катализатора, обожженной при 1000 °C, наблюдается образование таких новых фаз, как CaAl_4O_7 (PDF# 04-007-7465), Al_2O_3 (PDF# 98-000-0059), $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ (PDF# 99-000-2246) и MgFe_2O_4 (PDF# 04-010-6157).

Таким образом, в результате утилизации отходов производств минеральных удобрений, сталелитейной и нефтегазовой промышленности получены материалы, обладающие сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов, аммония и фосфатов. Проведенный рентгенофазовый анализ полученных материалов показал, что в процессе обжига исходных материалов и их смесей при разных температурах образуются материалы, в составе которых появляются новые фазы, ответственные за улучшенные сорбционные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Cesur, N. Balkaya, Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum // Chem. Eng. J. 2007. 131, P. 203–208.
2. S.V. Dimitrova, Metal sorption on blast-furnace slag // Water Res. 1996, 30, P. 228–232.
3. K.Okada, Y.Kameshima, A.Nakajima, Eco-design of $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ System, Proceeding of International Symposium on EcoTopia Science 2007, 745–749.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД БУРПАЛИНСКОГО (РОССИЯ) И ХАН-БОГДИНСКОГО (МОНГОЛИЯ) МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Е.В. Канева¹, Э. Место², Н.В. Владыкин¹, Ф. Скордари², М. Лакаламита², Э. Скингаро²

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, kev604@mail.ru*

²*Universita' degli Studi di Bari Aldo Moro, Bari, Italy, ernesto.mesto@uniba.it*

В последнее время микропористые силикаты со смешанными октаэдрически-тетраэдрическими каркасами вызывают особый интерес в связи с их технологически важными свойствами, такими как ионообменные, сорбционные, каталитические и т. д. Минералы этой структурной группы имеют полости и каналы внутри каркаса, которые, как и в цеолитах, заняты подвижными катионами и/или молекулами воды. Особенности их структур и связанные с ними свойства указывают на то, что эти гетеросиликаты могут быть использованы в генетической минералогии в качестве индикаторов определенных геологических сред.

Представленная работа посвящена изучению микропористых Zr-силикатов со смешанными октаэдрически-тетраэдрическими каркасами: власовита (Бурпала, Россия), эльпидита (Бурпала, Россия; Хан-Богдо, Монголия) и армстронгита (Хан-Богдо, Монголия). Месторождения, на которых были найдены образцы (Бурпала и Хан-Богдо), представляют собой богатые и уникальные источники редких минеральных фаз, однако, на сегодняшний день их минерализации всё еще не очень хорошо охарактеризованы.

Для данной работы были выполнены монокристалльные рентгеновские дифракционные эксперименты с использованием автоматического дифрактометра Bruker-AXS X8 APEXII, оснащённого четырехкружным Карра гониометром и CCD детектором, с применением монохроматического MoK α излучения (рабочие условия: 50 кВт и 30 мА) при комнатной температуре. Химические анализы кристаллов выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, работающем при ускоряющем напряжении в 15 кВт и силе тока пучка равной 5 нА, с размером точки ~ 1 мкм и отсчетом времени в 40 сек, в режиме полной спектроскопии с дисперсией по длине волны (WDS).

Эльпидит и власовит из щелочных пород Бурпалинского месторождения.

Бурпалинский массив расположен на Становом Нагорье примерно в 120 км севернее озера Байкал (южно-центральная Сибирь, Россия). Комплекс принад-

лежит к Байкальской щелочной провинции и состоит из магматических пород раннего каменноугольного возраста. Эта интрузия центрального типа (250 км²), возрастом 287 млн. лет, содержит уникальные редкометалльные щелочные фазы [Sotnikova, 2011].

Структурные модели и химические составы эльпидита и власовита из Бурпалинского массива (Россия) были исследованы впервые, а результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

Структурное уточнение эльпидита из массива Бурпала, по существу, подтвердило предыдущую модель, предложенную в работе [Cannillo, 1973]. Основной структурной единицей в модели эльпидита является гетерополиэдрический каркас, состоящий из силикатных цепочек, сложенных из трёхзвенных двойных колец [Si₆O₁₅], и октаэдров ZrO₆, в то время как катионы Na и молекулы H₂O располагаются во внекаркасных позициях.

Структура власовита характеризуется каркасом, состоящим из кремнекислородного радикала [Si₄O₁₁], являющимся бесконечной цепью-лентой, и изолированных Zr-октаэдров. Катионы Na занимают полости структуры. Структурное исследование власовита показало, что истинная пространственная группа минерала – Cc. В предыдущих работах для власовита из разных месторождений предлагались пространственные группы P $\bar{1}$ [Fleet and Cann, 1967] и C2/c [Sokolova, 2006, и более ранние источники]. Результаты нашего структурного уточнения показывают наличие сильной C2/c-псевдосимметрии, которая нарушается, в основном, разупорядочением ионов Na, подтверждая позиционное расщепление внекаркасного катиона Na (впервые сообщается у [Sokolova, 2006]).

На основании выводов, совершенных по результатам EPMA и структурного уточнения, предложены структурные формулы и схемы изоморфных замещений, происходящих в эльпидите и власовите (Таблица 1).

Основываясь на результатах сравнительного кристаллохимического исследования минералов из массива Бурпала (таблица 1), можно заключить, что власовит может формироваться в результате

Таблица 1. Кристаллографические и химические данные для исследуемых минералов, детали уточнения структур эльпидита, власовита и армстронгита

	Бурпалинское месторождение		Хан-Богдинское месторождение	
	эльпидит	власовит	эльпидит	армстронгит
Формула	$\text{Na}_{1.91}\text{K}_{0.01}\text{Zr}_{0.94}\text{Hf}_{0.04}\text{REE}_{0.02}(\text{Si}_6\text{O}_{14.90}\text{OH}_{0.10})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{1.98}(\text{Zr}_{0.97}\text{Hf}_{0.02})(\text{Si}_4\text{O}_{10.94}\text{OH}_{0.06})$	$\text{Na}_{1.00}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.35}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.01}\text{Zr}_{0.95}\text{Hf}_{0.02}\text{REE}_{0.02}\text{Y}_{0.01}(\text{Si}_6\text{O}_{14.76}\text{OH}_{0.24})\cdot 2.64\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{0.01}\text{REE}_{0.02}\text{Zr}_{0.99}(\text{Si}_6\text{O}_{14.95}\text{OH}_{0.05})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Симметрия, пр. группа	Ромбическая, <i>Pbcm</i>	Моноклинная, <i>Cc</i>	Ромбическая, <i>Pbcm</i>	Моноклинная, <i>C2/m</i>
Параметры эл. ячейки	$a = 7.1183(2) \text{ \AA}$, $b = 14.6968(5) \text{ \AA}$, $c = 14.6032(5) \text{ \AA}$, $V = 1527.73(9) \text{ \AA}^3$	$a = 11.0396(3) \text{ \AA}$, $b = 10.1042(2) \text{ \AA}$, $c = 8.5696(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.307(1)^\circ$, $V = 940.48(4) \text{ \AA}^3$	$a = 7.1303(1) \text{ \AA}$, $b = 14.6532(2) \text{ \AA}$, $c = 14.6303(2) \text{ \AA}$, $V = 1528.60(4) \text{ \AA}^3$	$a = 14.0178(7) \text{ \AA}$, $b = 14.1289(6) \text{ \AA}$, $c = 7.8366(3) \text{ \AA}$, $\beta = 109.436(3)^\circ$, $V = 1463.6(1) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>R</i>	2.5	1.4	2.1	3.2
<i>Rw</i>	2.4	1.8	2.9	2.7
<i>Goof</i>	1.118	1.039	1.056	1.098
Число отражений	1675	2520	2160	5708
Число параметров	148	185	149	140
Тип радикала по [Liebau, 1985]	$\{2^1_\infty\}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$	$\{1\text{B}, 1^1_\infty\}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	$\{2^1_\infty\}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$	$\{\text{uB}, 1^2_\infty\}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$
Изоморфные замещения	$\text{Na}^+ \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$ $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$ $\text{Zr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{OH}^-$	$\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$ $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$	$\text{Zr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow$ $(\text{REE}^{3+}, \text{Y}^{3+}) + \text{OH}^-$ $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$ $2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\square$ $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$	$\text{Zr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{OH}^-$ $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

метаморфических преобразований эльпидита (ранее предложено [Currie and Zaleski, 1985]).

Согласно этому может быть предложена следующая реакция замещения эльпидита на власовит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11} + 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, при этом с повышением кремнекислотности в породе осуществляется следующая схема замещения кремнекислородного радикала (по [Liebau, 1985], таблица 1): $[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \rightarrow [\text{Si}_8\text{O}_{22}]$.

Эльпидит и армстронгит из щелочных пород Хан-Богдинского месторождения.

Щелочной гранитный плутон Хан-Богдо, один из крупнейших в мире, расположенный в южной части пустыни Гоби, локализуется в ядре Позднепалеозойской синклинали, где дифференцированные известково-щелочные вулканы островной дуги (переменной щелочности) уступают относящимся к рифтовым бимодальным базальт-командитовым-щелочным гранитным ассоциациям.

В образце монгольского эльпидита содержание Ca выше (0.3–0.4 по отношению к ~0.0 arfu), а натрия значительно ниже (1.0 по отношению к ~1.9 arfu),

чем в образце из Бурпалы. Кроме того, эльпидит из Хан-Богдо содержит немного Fe, в обоих изучаемых образцах Zr^{4+} замещается на небольшое количество Hf^{4+} , REE^{3+} и Y^{3+} . На основании химических и структурных результатов исследования эльпидитов из разных месторождений (Таблица 1) можно сделать вывод, что Ca-содержащий эльпидит из Хан-Богдо образуется путем замещения двух атомов Na на катион Ca (в одной из позиций Na) с одной стороны, и появления вакансий во второй позиции Na с замещением $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{OH}^-$ с другой. Ca-обогащенный эльпидит из Хан-Богдо является результатом поздних превращений твердых тел при гидротермальных и гипергенных условиях, что свидетельствует о том, что порода прошла через ультращелочную стадию и подверглась изменению под воздействием низкотемпературных растворов. Таким образом, монгольский эльпидит менее стабилен, чем безкальциевый эльпидит из Бурпалинского массива.

Структурное уточнение армстронгита существенным образом подтверждает модель, полученную ранее посредством метода Ритвельда [Kabalov, 2000],

за исключением пространственной группы, которая была определена для исследуемого нами кристалла как $C2/m$ (в отличие от $C2$ по литературным данным). Уточнение структуры показало, что исследуемый армстронгит в формульной единице содержит только две молекулы воды ([Mesto, 2014], таблица 1) а не три, как предполагалось ранее.

В структуре армстронгита кремнекислородные тетраэдры располагаются в виде слоев состава $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{4-}$ и составляют анионный радикал. Силикатные слои $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ соединяются с октаэдрами ZrO_6 , формируя гетерогенный каркас ($\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$). Кроме того, к тетраэдрам SiO_4 и октаэдрам присоединяются 7-вершинные полиэдры $\text{Ca}(\text{O}, \text{H}_2\text{O})$.

При сравнении армстронгита и эльпидита из Хан Богдо, в обеих структурах наблюдаются октаэдрические колонны, чередующиеся с тетраэдрическими слоями. Эти слои в эльпидите параллельны a , а в армстронгите – направлению b , и слегка искажены; более того, у эльпидита имеется вторая позиция Na в плоскости октаэдров. Октаэдры ионов Na и Zr образуют колонны, лежащие параллельно $[100]$, в то время в армстронгите Zr-октаэдры и Ca-полиэдры выстроены в линии параллельно $[010]$. Состав Ca-содержащего эльпидита и его близкое структурное сходство с армстронгитом предполагает возникновение твердого раствора между ними. Принимая во внимание ранее полученную нами схему изоморфного замещения $2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca} + 2\text{O}$, происходящего в структуре эльпидита, обогащенного кальцием, следующая реакция замещения эльпидита армстронгитом на месторождении Хан-Богдо может быть предложена: $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of elpidite // *American Mineralogist*. 1973. 58. P. 106–109.
2. Currie K.L., Zaleski E. The relative stability of elpidite and vlasovite: a P-T indicator for peralkaline rocks // *Canadian Mineralogist*. 1985. 23. P. 557–582.
3. Fleet S.G., Cann J.R. Vlasovite: a second occurrence and a triclinic to monoclinic inversion // *Mineralogical Magazine*. 1967. 36. P. 233–241.
4. Kabalov Yu.K., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Schneider J., Sapozhnikov A.N. Powder Rietveld refinement of armstrongite, $\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2000. 215. P. 757–761.
5. Libeau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding and classification // Berlin Heidelberg New York Tokyo Springer-Verlag. 1985. 303 pp.
6. Mesto E., Kaneva E., Schingaro E., Vladykin N., Lacalamita M., Scordari F. Armstrongite from Khan Bogdo (Mongolia): crystal structure determination and implications for zeolite-like cation exchange properties // *American Mineralogist*. 2014. 99. P. 2424–2432.
7. Sokolova E., Hawthorne F.C., Ball N.A., Mitchell R.H., Della Ventura G. Vlasovite, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, from the Kipawa alkaline complex, Quebec, Canada: crystal-structure refinement and infrared spectroscopy // *The Canadian Mineralogist*. 2006. 44. P. 1349–1356.
8. Sotnikova I.A., Prokofiev V.Yu., Vladykin N.V. Genesis of apatite-fluorite rock in the Burpala pluton // *Doklady Earth Sciences*. 2011. 441(2). P. 1703–1705.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОСМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛЫХ ТЕЛ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

Н.А. Кругликов^{1,2*}, В.И. Гроховский¹, М. Грицевич^{1,3,4}, Т. Когоут^{3,5,6}

¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

³Финская болидная сеть, г. Хельсинки, Финляндия

⁴Финский геодезический институт, г. Масала, Финляндия

⁵Университет Хельсинки, г. Финляндия

⁶Институт геологии, Академия наук Чешской республики

*nick@imp.uran.ru

Фундаментальными являются как вопрос классификации астероидов, так и вопрос о соответствии метеоритов разных классов тем или иным родительским телам Солнечной системы. Вопрос определения состава, размеров и орбитальных элементов астероидов и метеороидов, сближающихся с Землей, имеет прямое отношение к прикладным проблемам астероидно-кометной опасности и освоения природных ресурсов безатмосферных тел Солнечной системы.

Известно, что оптические характеристики наиболее многочисленных астероидов S-типа не совпадают с теми же характеристиками наиболее часто падающих на Землю хондритов. Считается, что наиболее вероятными источниками этих объектов являются астероиды, сближающиеся с Землей и имеющие малые перигелийные расстояния. Такие тела при максимальном сближении с Солнцем испытывают значительное влияние таких факторов, как солнечный ветер, космические лучи и бомбардировка метеоритами. В результате процессов облучения, напыления, кратерообразования и имплантации структура, оптические свойства, химический состав и минералогия поверхности этих тел постепенно меняется, что приводит к изменению их спектров отражения, а альbedo исследуемого тела оказывается довольно низким. В целом эти процессы принято называть космическим выветриванием [1–4]. Кроме того, при сближении с другими телами Солнечной системы возможны явления увеличивающие альbedo и приближающие спектр отражения астероидов к исходному состоянию [5].

Определение массы опасного тела задолго до его сближения с Землей связано с правильной интерпретацией спектров отражения, что не всегда возможно даже при условии правильного определения орбитальных элементов. Заниженная оценка альbedo (например, для темных астероидов) даст заниженную оценку массы. В результате, последствия входа

такого объекта в атмосферу Земли будут гораздо драматичнее, чем предполагалось [6]. Таким образом, одной из ключевых задач изучения и классификации астероидов является сравнение результатов, полученных при исследовании метеоритов, с наблюдениями спектров отражения астероидов различных типов, лунной поверхности и поверхности Меркурия [1, 4]. Не менее актуально изучение явлений, происходящих на поверхности образцов различных земных минералов при воздействиях, аналогичных воздействию космической среды [7].

Впервые о космическом выветривании стало известно после исследования лунного реголита, доставленного на Землю лунными экспедициями Луна и Аполлон в шестидесятые и семидесятые годы прошлого столетия [8]. Данные, которые удалось собрать по этому вопросу, в основном, получены именно на этих образцах [1, 9–13]. Кроме того, недавно были получены образцы с астероида Итокава со следами космического выветривания [14]. По утверждению авторов статьи [15], проводивших подробнейшее электронно-микроскопическое исследование образцов пыли с поверхности астероида Итокава, основной вклад в космическое выветривание его поверхности вносит солнечный ветер за счет облучения и имплантации ионов He в поверхность. Исследования Луны показали, что космическое выветривание уменьшает альbedo лунного реголита, сдвигает наклон его спектра отражения в сторону длинных волн (покраснение) и уменьшает интенсивность характеристических абсорбционных линий его спектра отражения [1–4].

Изменения спектральных характеристик часто связывают с образованием наночастиц железа (npFe⁰) по краям зерен лунного реголита и агглютанатов [10, 11, 13]. К примеру, в статье [16] описываются эксперименты по получению наночастиц железа в порошках силикатных минералов посредством двухступенчатой термообработки в земной атмосфере и в атмосфере

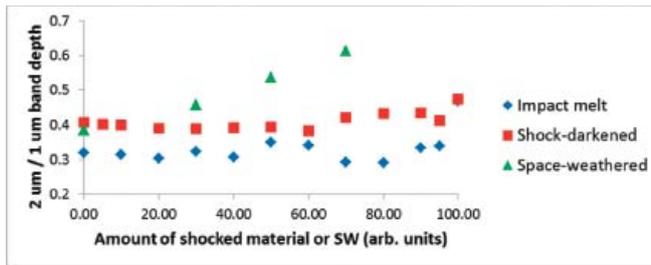


Рис. 1. Соотношение интенсивности пиков, соответствующих длинам волн 2 микрона и 1 микрон для различных литологий метеорита Челябинск [21]

водорода. Авторам удалось получить зависимость между размером и количеством наночастиц железа на поверхности образцов и характеристиками спектра отражения порошка оливина после термообработки. Эксперименты также ставятся и на веществах с низким содержанием железа. Исследования [17] наглядно демонстрируют разницу между спектрами отражения образцов с различным содержанием железа, облученных лазером. В случае изменения спектра бедных железом образцов плагиоклаза авторы ассоциируют изменения спектров с изменением текстуры образцов, а не с появлением наночастиц железа на поверхности образцов.

Наше исследование направлено на получение количественных оценок явлений, происходящих в поверхностном слое объектов Солнечной системы, лишенных атмосферы. За объемное почернение метеоритного вещества, обнаруженное авторами во фрагментах метеорита Челябинск, могут быть ответственны динамические и ударные эффекты [18, 19]. На рисунках 1 и 2 показаны различия между вариантами потемнения, вызванными разными причинами. Хорошо видно, что спектральные характеристики вещества хондритов, подвергнутого космическому выветриванию, значительно отличаются от того же вещества после импактного события.

Количественная оценка вклада событий обоих типов может быть дана на основании соотношения интенсивности пиков, соответствующих длинам волн 1 и 2 микрона спектра отражения вещества хондритов (рис. 1). На рис.2, построенном методом главных компонент по экспериментальным данным [20], демонстрируется переход спектральных характеристик вещества хондритов от характеристик, соответствующих Q-типу к другим типам в зависимости от приложенного воздействия [21]. Метод главных компонент обычно используется для упрощения визуализации данных при помощи выделения наиболее значимых признаков и построения соответствующих диаграмм [20]. Диаграмма на рис.2 была построена в базисе главных компонент $PC1'$ и $PC2'$,

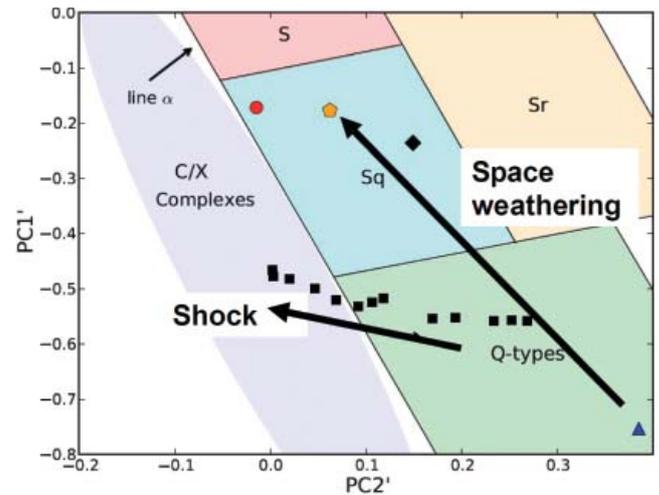


Рис. 2. Направления изменений спектральных характеристик вещества хондритов, подвергнутого ударному и радиационному воздействию (в пространстве метода главных компонент) [21]

связанных с интенсивностью отражения длин волн 1 и 2 мкм, опираясь на работу [22], посвященную классификации астероидов. Фоновое изображение рис. 2 фактически служит для современной классификации астероидов и также построено при помощи метода главных компонент авторами [22]. Таким образом, данные для построения рис.2 получены как при помощи спектрофотометрических наблюдений за астероидами разных типов [22], так и при помощи измерения спектральных характеристик различных литологий метеорита Челябинск [19].

Из рис. 2 видно, что космическое выветривание, обусловленное радиационным повреждением, может обеспечивать переход спектральных характеристик объекта от Q-типа к S-типу, а в случае ударного воздействия к C-типу. Авторы выражают признательность членами коллектива Spectra Measurement Consortium: A.Penttila, D.Britt, V.Reddy, P.Mann, J.Haloda, P.Halodova, J.Cuda, J.Filip, K. Muinonen, R. Zboril за помощь.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327) и при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-35-21164 мол_а_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hapke, B. Space weathering from Mercury to the asteroid belt // *J. Geophys. Res.* 2001. 106. P. 10039–10073.
2. Clark B.E., Hapke B., Pieters C., and Britt D. Asteroid space weathering and regolith evolution // In *Asteroid III*, ed. By Bottke W., Cellino A., Paolicchi P. And Binzel R.P. Tucson, Arizona: University of Arizona Press. 2002. P. 585–599.

3. Chapman C.R. Space weathering of asteroid surfaces // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2004. 32. P. 539–567.
4. Кринов Е.И. Основы метеоритики. М, 1955. 392 с.
5. D. Nesvorný, W.F. Bottke, D. Vokrouhlický, C.R. Chapman, S. Rafkin. Do planetary encounters reset surfaces of near Earth asteroids? *Icarus* // 2010. 209. P. 510–519.
6. Грицевич М.И., Стулов В.П., Турчак Л.И. Последствия столкновений природных космических тел с атмосферой и поверхностью Земли // *Космические исследования*. 2012. 50, № 1. С. 59–67.
7. Бусарев В.В. Изучение природы астероидов методами спектродетекции. Автореферат на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. М, 2012. 24с.
8. Виноградов А.П., Барсуков В.П., Урусов В.С., Иванов А.В. Свойство неокисленности ультрадисперсных форм простых веществ (в частности железа, титана, кремния), находящихся на поверхности космических тел. *Открытие* №219, 15.04.1980.
9. Napke B., Cassidy W., Wells E. Effects of vapor phase deposition processes on the optical, chemical, and magnetic properties of lunar regolith // *The Moon*. 1975. 13. P. 339–353.
10. Keller L.P., McKay G. The nature and origin of rims on lunar regolith grains // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. 61. P. 2331–2341.
11. Pieters C.M., Taylor L.A., Noble S.K., Keller L.P., Napke B., Morris R.V., Allen C.C., McKay D.S., Wentworth S. Space weathering on airless bodies: Resolving a mystery with lunar samples // *Meteoritics & Planetary Science*. 2000. 35. P. 1101–1107.
12. Taylor L.A., Pieters C.M., Keller L.P., Morris R.V., McKay D.S. Lunar Mare soils: Space weathering and the major effects of surface-correlated nanophase Fe // *Journal of Geophysical Research E*. 2001. 106. P. 27985–27999.
13. Noble S.K., Pieters C.M., Keller L.P. Evidence of space weathering in regolith breccias // *Meteoritics & Planetary Science*. 2005. 40. P. 397–408.
14. Noguchi T., Nakamura T., Kimura M., Zolensky M.E., et. al. Incipient space weathering observed on the surface of Itokawa dust particles // *Science*. 2011. 333. P. 1121–1125.
15. Noguchi T., Kimura M., Hashimoto T., Konno M., Nakamura T., et. al. Space weathered rims found on the surfaces of the Itokawa dust particles // *Meteoritics & Planetary Science*. 2014. 49. P. 188–214.
16. Kohout T., Cuda J., Filip J., Britt D., Bradley T., et.al. Space weathering simulations through controlled growth of iron nanoparticles on olivine // *Icarus*. 2014. 237. P. 75–83.
17. Moroz L.V., Starukhina L.V., Rout S.S., Sasaki S. et.al. *Icarus*. 2014. 235. P. 187–206,
18. Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A., Biryukov E., Khaibrakhmanov S., Shuvalov V., Rybnov Yu., Dudorov A., Grokhovsky V.I., et al. (the Chelyabinsk Airburst Consortium). Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery, and Characterization // *Science*. 2013. 342. P. 1069–1073.
19. Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V.I., Yakovlev G.A., Haloda J., Halodova P., Michallik R.M., Penttilä A., Muinonen K. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the chelyabinsk 115 chondrite – insight into shock-induced changes in asteroid regoliths // *Icarus*. 2014. 228. P. 78–85.
20. Зиновьев А. Ю. Визуализация многомерных данных. Красноярск: КГТУ, 2000.
21. T. Kohout, A. Penttilä, M. Gritsevich, D. Britt, V. Reddy, P. Mann, J. Čuda, J. Filip, O. Malina, V. I. Grokhovsky, G. A. Yakovlev, J. Haloda, P. Halodova, K. Muinonen, R. Zbořil. Can we distinguish between shock-darkened and space-weathered asteroids? // 46th Lunar and Planetary Science Conference, 2015. LPI Contribution No. 1832, p. 2072.
22. F.E. DeMeo, R.P. Binzel, S.M. Slivan, S.J. Bus. An extension of the Bus asteroid taxonomy into the near-infrared // *Icarus*. 2009. 202. P. 160–180.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ (МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНЕЗИТА)

М.Т. Крупенин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, krupenin@igg.uran.ru

Вопросы условий образования природных магниевых карбонатов, к которым мы относим доломит и магнезит, широко дискутируются в научной литературе. Среди геологов уже давно сформулирована «проблема доломита», также как и «проблема магнезита». «Проблема доломита» заключается в том, что минерал доломит не был получен экспериментально при нормальной температуре и давлении, в то же время доломит широко развит в современных осадках (как правило, в лагунных, прибрежно-морских и некоторых озёрных фациях). Ещё более широко доломит встречается в ископаемых отложениях, где он формирует наложенные на известняк зоны, от тонкой вкрапленности и секущих жил выполнения до крупных метасоматических массивов. «Проблема магнезита» была сформулирована Паулем Ароном [Aharon, 1988] и заключается в сложности объяснения появления именно тел кристаллического магнезита в древних (домезозойских) карбонатных толщах, а не доломита, или, к примеру, сидерита.

К проблеме генезиса доломита и магнезита имеют непосредственное отношение условия формирования класса месторождений кристаллического магнезита в карбонатных толщах. Кристаллический магнезит является основным промышленно-генетическим типом сырья для производства периклаза. Последний из-за своей уникальной тугоплавкости (температура плавления 2800 °С) является основой создания металлургических огнеупоров. Поэтому важность разработки моделей образования месторождений кристаллического магнезита очевидна.

Процессы доломитизации и формирования магнезитовых месторождений изучались на примере Южно-Уральской провинции, приуроченной к карбонатным толщам верхнего докембрия в типовом разрезе рифея на западном склоне Южного Урала. Здесь в отложениях нижнего и среднего рифея (общая мощность более 10 км) известно более 20 месторождений и много проявлений кристаллического магнезита в карбонатных горизонтах. Активно



Рис. 1. Метасоматический секущий контакт слоистого мелкокристаллического доломита и полосчатого крупнокристаллического (стрельчатого) магнезита. Саткинское месторождение, Паленихинский карьер

разрабатываются для производства огнеупорной продукции месторождения Саткинской группы, однако перспективными являются и месторождения Семибратской, Белорецкой групп и Исмакаевского месторождения в Башкортостане.

Изучение карбонатного вещества как самого магнезита, так и вмещающих пород имеет определяющее значение для понимания механизмов образования карбонатных минералов. Нами применялся широкий комплекс методов, позволивший уточнить стадии, РТ условия, источник вещества и возраст магнезиальных карбонатов среди преимущественно известняковых (сложенных кальцитом) толщ. Для диагностики минерального состава использованы рентгено-дифрактометрический (полуколичественный), термо-весовой (количественный) методы и микрондирование. Изучение основных компонентов химического состава проведено с помощью спектрального рентгенофлуоресцентного анализа, микрокомпонентов – ICP-MS (на 65 элементов) и AAS (Na, Fe).

Комплекс геолого-литологических и минералого-геохимических методов позволил выделить два подтипа месторождений (саткинский и семибратский), отличающихся формой рудных тел, характером контактов, кристаллической структурой и качеством магнезита. По данным дифрактометрического и термо-весаового анализов выявлены особенности метасоматической зональности на типовых месторождениях (Саткинское, Семибратское, Исмакаевское). Для саткинского подтипа вмещающими породами являются доломиты эвапоритового генезиса, магнезитовые залежи имеют резкие контакты и крупнокристаллическую (стрельчатую) структуру (рис. 1), примесь доломита в них практически отсутствует (содержание CaO не более 0,5 %), содержание FeO не более 0,8 %. Для семибратского подтипа вмещающими являются известняки, магнезитовые залежи окружены зоной доломитизации и ореолом магнезитовой вкрапленности. Сами магнезиты среднезернистые с гранобластовой структурой, имеют повышенное содержание доломита и повышенную железистость (CaO – более 1 %, FeO более 3 %). Распределение РЗЭ в магнезитах саткинского подтипа отличается деплетированием лёгких лантаноидов, для Исмакаевского месторождения характерно присутствие выраженной положительной аномалии европия в магнезитах и околорудных доломитах.

Для типового Саткинского месторождения методами рентгеновской дифракции, микроанализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнено уточнение параметров кристаллической

решётки доломита различных генераций: вмещающего околорудного и удалённого, гнездового синрудного. На основе обширной базы данных по составу и структуре доломита [Turpin et al., 2012] выполнены оценки стехиометрического состава доломитов по постоянным решетке: наиболее близким составом к стехиометрическому характеризуются околорудные доломиты, наименее стехиометричны доломиты, удаленные от магнезитов как латерально, так и по вертикальному разрезу [Крупенин и др., 2013₂]. С помощью ЭПР и микрондированого анализа изучена зависимость степени обогащения примесным марганцем магнезиевой позиции по сравнению с кальциевой. Устойчиво низкие значения параметра Mn_{Mg}/Mn_{Ca} во вмещающих доломитах и относительно высокая степень стехиометрии образцов (мол. % $CaCO_3$ от 49,5 до 51,5) соответствуют доломитам эвапоритового происхождения [Lumsden, Lloyd, 1997]. Это согласуется с выводом об эвапоритовой природе доломитов магнезитовмещающих доломитов Саткинского месторождения по данным изучения стабильных изотопов кислорода и термометрии флюидных включений.

Специальные методы применены для изучения включений в карбонатных минералах: микро термо- и криометрия, рамановская спектроскопия с целью выяснения температуры минералообразования и оценки природы флюида. Выяснено, что флюид представлял собой концентрированный рассол (20–26 % NaCl eqv.) эвапоритового происхождения, поскольку по данным ионной хроматографии из водных вытяжек (crush-leach analyses) содержал высокие концентрации брома [Крупенин и др., 2013₁]. Распределение стабильных изотопов ^{13}C , ^{18}O показало морскую природу вмещающих известняков, но доломиты в месторождениях саткинского подтипа формировались в эвапоритовых условиях (лагунах повышенной солёности) и демонстрируют повышенные значения ^{18}O [Крупенин и др., 2011]. Магнезиты образовались вследствие гидротермального метасоматоза, что подтверждается варьирующим деплетированием ^{13}C (образование аутигенной углекислоты в результате катагенного окисления органического углерода) и особенно ^{18}O (термальное фракционирование). Изотопная систематика Rb-Sr и Sm-Nd с одной стороны подтвердила коровую природу рудного флюида, с другой позволила показать эволюцию стадий карбонатообразования (седиментогенез, диагенез-ранний катагенез, рудный катагенез, пострудные процессы), определяемые различной степенью взаимодействия осадочного флюида с алюмосиликатными породами бассейна породообразования и соответствующим накоплением радиогенных изотопов ^{87}Sr и ^{143}Nd в

мигрирующих флюидах. Систематика U-Pb (пока только для Саткинских месторождений) позволила установить возраст как вмещающих карбонатных минералов, так и оруденения Pb-Pb методом, а также по параметру ($\mu_2 = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$) оценить вклад корового и мантийного материала в состав флюида в момент кристаллизации карбонатов [Овчинникова и др., 2014].

Результатом этого многопланового изучения стало физико-химическое численное моделирование метасоматического процесса методом многоступенчатого волнового реактора, впервые применённое для карбонатных толщ и рассольного рудного флюида для Саткинского месторождения [Крупенин и др., 2013₃]. Установлено, что в основе процесса магнезиального метасоматоза карбонатных пород лежит эффект смещения равновесия доломит-магнезит при нагревании. Основные выводы моделирования ограничили условия эффективного метасоматического образования магнезита: участие в качестве флюида не морской воды, а эвапоритовых рассолов с более высоким Mg/Ca отношением; восстановление сульфатной серы в этом растворе, препятствующее образованию сингенетичного ангидрита; предварительное взаимодействие раствора с бедными Ca породами при повышенной температуре; нагревание потока растворов после их отделения от источника; большая разность температур между источником и протолитом, высокое отношение вода/порода в процессе миграции флюида.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Т. Крупенин, А.Б. Кузнецов, Д.П. Крылов, А.В. Маслов Стабильные изотопы углерода и кислорода как индикаторы магнезиального метасоматоза в отложениях нижнего рифея Южного Урала // Доклады РАН. 2011. Т. 439. № 5. С. 660–664.
2. Крупенин М.Т., Гараева А.А., Клюкин Ю.И. и др. Флюидный режим магнезитового метасоматоза на Саткинских месторождениях Южно-Уральской провинции (термокриометрия флюидных включений) // Литосфера, 2013₁, 2. С. 120–134.
3. Крупенин М.Т., Гуляева Т.Я., Шапова Ю.В. Кристаллохимические особенности вмещающих и вторичных доломитов Саткинских магнезитовых месторождений по данным рентгеновской дифракции и ЭПР // Материалы V Всероссийской молодёжной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», посвящённой 100-летию со дня рождения Л.Н. Овчинникова. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2013₂. С. 98–101.
4. Крупенин М.Т., Кольцов А.Б., Маслов А. В. Физико-химическая модель формирования Саткинских месторождений кристаллического магнезита // Доклады РАН, 2013₃, том 452, № 4, с. 438–440
5. Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т. и др. U-Pb-систематика протерозойских магнезитов Саткинского месторождения Южного Урала: источник флюида и возраст // Доклады Академии наук, 2014, т. 456, № 2. С. 219–222.
6. Aharon P. A Stable-isotope study of magnesites from the Rum Jungle Uranium Field, Australia: Implications for the origin of strata-bound massive magnesites. // Chemical Geology. 1988. 69. P. 127–145.
7. Lumsden D.N., Lloyd R.V. Three dolomites // J. Sediment. Res. 1997. V. 67. No. 3. P. 391–396.
8. Turpin M., Nader F.H., Kohler E. Empirical Calibration for Dolomite Stoichiometry Calculation: Application on Triassic Muschelkalk-Lettenkohle Carbonates (French Jura) // Oil Gas Science and Technology. Rev. IFP Energies nouvelles. 2012. V. 67. No. 1. P. 77–95.

ИЗУЧЕНИЕ БИОАКТИВНОСТИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ

Ю.А. Кутузова, А.А. Солодянкина, О.А. Голованова

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», г. Омск, pushistik_9393@mail.ru

Установление процессов и закономерностей кристаллизации малорастворимых соединений в организме человека всегда привлекало внимание исследователей. Особый интерес вызван тем, что такие соединения входят в состав патогенных минералов и являются причинами различных болезней человека. Такие патогенные минеральные образования как кальцификаты артериальных стенок являются причиной болезней, например, артериосклероз – заболевание, которое характеризуется отложением солей кальция в фиброзных бляшках. Это заболевание является самой распространенной причиной смерти в странах Западной Европы. Кроме того, результаты этих исследований широко применяются при создании современных биосовместимых материалов медицинского назначения.

Изучения таких соединений весьма затруднительны из-за сложного состава среды, в которой происходит их образование. Известно, что биологические жидкости состоят из множества компонентов, как неорганических, так и органических. Такая биологическая жидкость как плазма крови состоит из воды (около 90 % массы), низкомолекулярных соединений органического и неорганического происхождения – солей или электролитов, углеводов, липидов, органических кислот и оснований, промежуточных продуктов обмена как содержащих азот, так и неазотистого происхождения, витаминов (около 2 % массы), белков, на долю которых приходится до 8 % массы плазмы.

В последние годы процент патогенных минералообразований в кровеносных сосудах и сердечных клапанах увеличивается. Связи с этим изучение кристаллизации и свойств малорастворимых соединений является перспективным направлением.

Главной неорганической фазой патогенной кальцификации коллагеновых и мышечных тканей, так же как в костной и зубной тканях, является фосфат кальция, который с определенной степенью приближения и идеализации относят к карбонатсодержащему гидроксилapatиту, как правило, слабо окристаллизованному и нестехиометрическому из-за присутствия значительных количеств посторонних ионов. Некоторые из этих ионов входят в кристаллическую решетку апатита, другие же только адсорбируются на

поверхности апатита. Этот апатит является типичным биогенным минералом, тесно связанным пространственно, генетически структурно и морфологически с протеинами, липидами и полисахаридами тканей организма.

Патогенный апатит не имеет такой тесной связи с обменными процессами в организме, как физиогенный. Степень дефектности его всегда высока и зависит в большей степени от локальных процессов, чем от состояния организма в целом. Соотношение Ca/P в кальцификатах, по многочисленным литературным данным, варьирует в значительных пределах. В матричных везикулах это соотношение может быть около 0,66, а в зрелом апатите доходит до 2. Размер кристаллов в процессе созревания био-apatита увеличивается от наноразмерных до 100 и даже более микрон

Цель работы – изучение кристаллизации фосфатов кальция из прототипов плазмы крови человека и исследование их свойств.

Для синтеза проведен расчет состава модельной системы, при этом использовали значения средней концентрации неорганических веществ, входящих в плазму крови человека. Выбор исходных реагентов и их соотношение в растворе определялись таким образом, чтобы концентрации ионов и ионная сила раствора были максимально приближены к данным параметрам моделируемой системы.

В качестве исходных реагентов использовали соли марки ч.д.а. и х.ч. и дистиллированную воду. Для каждой серии экспериментов были приготовлены растворы, содержащие катионы и анионы, при совместном присутствии которых в данных условиях не образуются малорастворимые соединения. В каждом производили корректировку значений pH до физиологического значения (7.4 ± 0.01) путем добавления 30 %-ого раствора NaOH или HCl (конц.). После смешения эквивалентных объемов растворов получаем раствор с заданным пересыщением и рассчитанной концентрацией компонентов. Время синтеза составляло от 1 до 8 недель. По окончании времени синтеза раствор фильтруют. Отбирают часть надосадочной жидкости для проведения химических анализов. По окончании фильтрования осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре

Таблица 1. Кинетические параметры растворения твердых фаз в 0.9 % раствор NaCl

Время синтеза	Пересыщение	Порядок	Уравнение	$R^2_{\text{расч}}$	v , мкмоль/л*мин
8 недель	10	0	$C = 0,1448x + 9,3282$	0,4891	0,1448
	20		$C = 0,0825x + 7,8891$	0,4487	0,0825
	30		$C = 0,2852x + 3,608$	0,6654	0,2852
	40		$C = 0,028x + 2,7053$	0,6571	0,0280
	50		$C = 0,0557x + 4,0013$	0,4970	0,0557
	100		$C = 0,1518x + 4,7436$	0,6994	0,1518

~ 80 °С до полного удаления воды. В результате 35 полученных фаз анализировали комплексом физико-химических методов.

Результаты РФА показали, что все образцы, синтезируемые в среде модельного раствора плазмы крови человека при варьировании пересыщений и времени синтеза, представляют собой смесь из карбонатгидроксилапатита, октокальцийфосфата и витлокита, при этом пики максимальной интенсивности находятся близко и накладываются друг на друга, что затрудняет расшифровку. Линиям ОКФ соответствуют пики по шкале 2 θ :28,3;34,4;36,7, линиям КГА соответствуют пики по шкале 2 θ :26,3;33,9;34,6, а линиям витлокита соответствуют пики по шкале 2 θ :17,4;30,2;33,7, причем с увеличением пересыщения и времени синтеза содержание КГА увеличивается.

Для установления качественного состава твердых фаз использовали ИК-спектроскопию. На спектрах всех исследованных образцов регистрируются полосы поглощения в спектральных диапазонах, относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей С-О карбонат-ионов. Можно отметить, что интенсивность, характерная для гидроксилапатита, полос колебания ОН- в области 3500 см⁻¹ очень мала. Отсюда можно предположить, что осадок содержит карбонатгидроксилапатит А-типа.

Далее было изучено растворение синтезированных порошков, с разным пересыщением (S = 10,20,30,40,50,100) и временем синтеза 8 недель. Растворение проводилось в трех растворителях.

По кинетическим кривым $C(\text{Ca}^{2+}) = f(\tau)$ растворение в 0.9 % растворе NaCl, видно, что насыщение ионами кальция происходит за 5 минут. Далее по полученным кривым рассчитали кинетические закономерности (табл. 1). Получили, что порядок реакций растворения нулевой, при этом в зависимости от пересыщения скорость монотонно не изменяется.

Аналогичные закономерности были получены при изучении биоактивности в растворах трис-буфера и в ацетатном буфере. Далее для исследуемых проб провели растворение при температуре до 40 °С для расчёта энергии активации.

Выявили, что для раствора 0,9 % NaCl (табл. 2) характерно снижение энергии активации с уменьшением пересыщения. Это связано с тем, что для пересыщения 100 требуется меньше энергии для осуществления процесса растворения, так как происходит увеличение ионной силы раствора, то есть проявляется солевой эффект. Сравнивая растворение при одинаковых пересыщениях (50) в ацетатном и трис-буфере можно отметить, что для трис-буфера энергия активации гораздо выше.

Анализ данных табл. 2 показал, что наибольшая скорость растворения синтезированных образцов

Таблица 2. Изменение энергии активации для разных растворителей

Растворитель	Пересыщение	E_a , Дж/моль
NaCl, 0,9 %	10	226,52
	100	32,33
Ацетатный буфер	50	84,97
Трис-буфер	50	382,63

характерна для ацетатного буфера (наименьшее значение энергии активации), это, по нашему мнению, связано с кислой средой ацетатного буфера.

Выводы. Осуществлен синтез из прототипов плазмы крови человека в зависимости от пересыщения и времени синтеза. Получены твердые фазы, состоящие из октокальцийфосфата, карбонатгидроксилапатита А-типа, витлокита.

Изучено растворение в трех растворителях. Выяснено, что порядок растворения для всех трех растворителей равен нулю. Скорость растворения для всех растворителей изменяется немонотонно. Установлено, что более эффективное растворение наблюдается в ацетатном буфере.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-35-50424 мол_нр).

ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ЦИРКОНА: ГИДРАТАЦИЯ И РАДИАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ

С.В. Лепеха, Ю.В. Шапова, Д.А. Замятин

Институт геологии и геохимии им академика А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург, kurganka_@bk.ru

Номинально безводный минерал-геохронометр циркон может содержать от нуля до нескольких массовых процентов структурной воды, в зависимости от степени метамиктности [Nasdala et al., 2009; Вотяков и др., 2014]. Однако вопросы, связанные с механизмом вхождения молекулярной воды и ОН-групп в структуру циркона, их геохимической роли и влиянии на «сохранность» изотопной U-Pb-системы минерала остаются дискуссионными. Актуально совершенствование локальных методик анализа воды в цирконах, их сравнение и сопоставление с другими кристаллохимическими характеристиками минерала.

В данной работе выполнены исследования степени радиационного повреждения и гидратации методами ИК-спектроскопии и электронно-зондового микроанализа. Исследования проведены на зернах циркона разной оптической прозрачности крупного размера с хорошей огранкой, что позволило подготовить ориентированные кристаллы для поляризационных ИК-измерений.

Цель работы – исследование радиационной деградации и гидратации цирконов методами ИК-спектроскопии и электронно-зондового микроанализа.

Объекты и методы.

Исследованы крупные зерна цирконов размером 5–10 мм Ильмено-Вишневогорского Комплекса (Южный Урал), копь «Курочкин Лог». Зерна ориентированы по огранке и отполированы с двух сторон вдоль оси *c* до получения плоскопараллельных пластин толщиной порядка 120 мкм.

Получены спектры в области водных и собственных колебаний циркона на ИК микроскопе «Multi-score», совмещенном с ИК Фурье спектрометром «Spegum One», с разрешением 4 см⁻¹ и апертурной диафрагмой 50 мкм. Спектры поглощения в режиме на пропускание регистрировались при ориентации линейно поляризованного ИК излучения перпендикулярно и параллельно оси *c* зерен цирконов. Для вычитания фоновой линии использовался образец, отожженный в течение 5 часов при температуре 1100 °С. Определение катионного и анионного элементного состава (Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Y, Zr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Th, U, O), отклонения от стехиометрии, оценки содержания воды и регистрация BSE-изображений цирконов выполнены на электрон-

но-зондовом микроанализаторе CAMECA SX100 в подходе, изложенном в [Вотяков и др., 2014].

Результаты.

Выполнен анализ зональности цирконов по оптическим и BSE-изображениям, в результате которого обнаружены темные в скрещенных николях и яркие в BSE зоны с характерно повышенным содержанием Th (концентрация до 1.5 мас.%). Содержание Hf варьирует от 0.5 до 1.3 мас.%. Концентрация остальных примесных элементов ниже пределов обнаружения. В результате анализа BSE-изображений и химического состава не выявлены признаки процессов вторичных преобразований с участием водного флюида.

Показано, что ИК спектры цирконов демонстрируют существенное разупорядочение структуры циркона в зонах с повышенным содержанием Th. Зафиксированы широкие изотропные линии с максимумом 3360 см⁻¹ во всех зонах; подобные спектры связываются в большинстве работ [Nasdala et al., 2001; Nasdala et al., 2009] с присутствием молекулярной воды. Выполнены оценки концентрации воды в выделенных зонах методом ИК Фурье спектроскопии и микрозондового анализа. Обнаружено увеличение концентрации от центра к периферии кристалла (до 2 мас. % по данным микроанализа).

Работа выполнена в рамках программы грантов РФФИ № 14-05-00172 и № 14-05-31405 в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO₄) // Am. J. Sci. 2001. V. 301. P. 831–857.
2. Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy, A. K. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. V. 73. P. 1637–1650.
3. Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // ДАН. 2014. Т. 457. № 3. С. 332–336.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ КАРСКОГО ИМПАКТНОГО СОБЫТИЯ

В.П. Лютоев

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

В качестве основных критериев степени ударного метаморфизма кристаллических пород используются данные о преобразованиях каркасных силикатов, особенно кварца, включающих различные деформации кристаллических решеток вплоть до полной аморфизации с формированием диаплектового стекла, лешательерита, появление высокобарических минеральных фаз коэзита и стишовита [Grieve, 1993]. В кальците из прослоек известняков на полуострове Юкатан, осажденных при формировании кратера Чиксулуб, методом ЭПР зафиксировано аномально высокое содержание сульфитных SO_3^- -радикалов [Grieve, 1993]. Предполагается, что обогащение кальцита SO_3^- -группировками происходило в результате конденсации пород мишени, испарившихся при ударе.

Одной из крупнейших импактных структур, входящих в первую десятку известных земных астроблем-гигантов, является Карская структура, расположенная в России на северо-востоке Югорского полуострова в районе устья р. Кара (рис. 1). Астроблема сформировалась в области палеозойской складчатости при падении космического тела вблизи рубежа мел-палеоген. Традиционно выделяются два самостоятельных одновременных кратера – Карский и Усть-Карский. Современный видимый диаметр Карского кратера составляет 60–65 км. Считается, что основная часть Усть-Карского кратера диаметром около 25 км скрыта под водами Карского моря, однако фактически это не подтверждено. Более вероятно, что Карский кратер представляет собой центральную часть депрес-

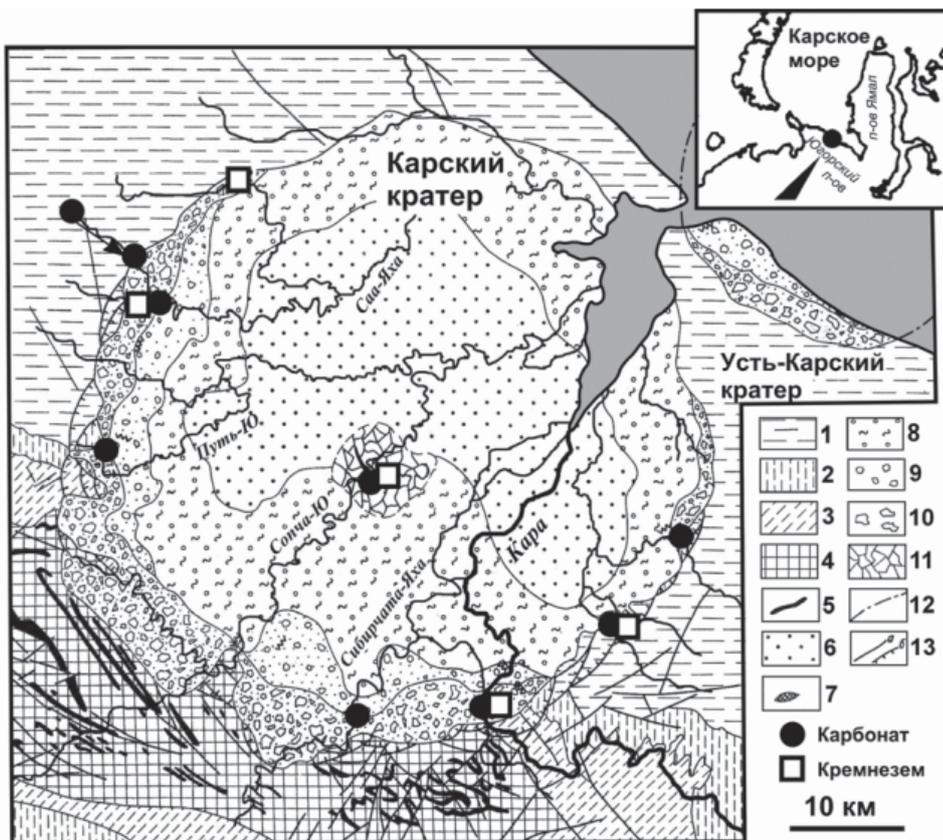


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Карской астроблемы [1] и точки опробования. 1–5 – цокольный комплекс: 1 – песчаники, алевролиты, аргиллиты, глинистые сланцы нижней перми; 2 – каменноугольные углисто-глинистые и углисто-кремнистые сланцы; 3 – глинисто-кремнистые сланцы, известняки и кварцитовидные песчаники девона; 4 – глинисто-кремнистые, графито-кремнистые и известковистые сланцы, известняки силура и ордовика; 5 – позднедевонские долериты и габбро-долериты; 6–10 – коптогенный комплекс: 6 – псаммито-алевролитовые брекчии; 7 – тагамиты; 8 – лапшилиево-агломератовые зювиты; 9 – глыбовые зювиты; 10 – глыбовые брекчии, мегабрекчии и клиппеновые брекчии; 11 – катаклазированные породы цокольного комплекса; 12 – предполагаемые границы Усть-Карской астроблемы; 13 – разрывные нарушения (а – разломы, б – надвиги)

сии диаметром 120 км, а катаклазированные породы Усть-Карского кратера являются остатками внешней части астроблемы [Импактные..., 1990; Назаров и др., 1993]. Формирование Карского кратера происходило в шельфовых условиях с последующим интенсивным гидротермальным преобразованием пород [Наумов, 1996], поэтому первичные структуры ударного метаморфизма кварца обнаруживаются довольно редко. Тем не менее, в карских импактатах в основном петрографическими методами выявлены диаплектовые стекла, коэсит и стекла плавления [Импактные..., 1990].

Нами наряду с традиционными методами анализа шлифов рассмотрены возможности выявления следов ударного метаморфизма в импактатах Карской астроблемы с помощью рентгенофазного анализа, ИК- и рамановской спектроскопии, ЭПР. Коллекция кремнеземистых и карбонатных обособлений в импактатах была собрана совместно с Н. П. Юшкиным в период полевых экспедиционных работ 1993 г. (рис. 1). Пробы кремнезема представляли ряд импактных преобразований кварца – от сохранивших свое первоначальное строение кварцевых жил

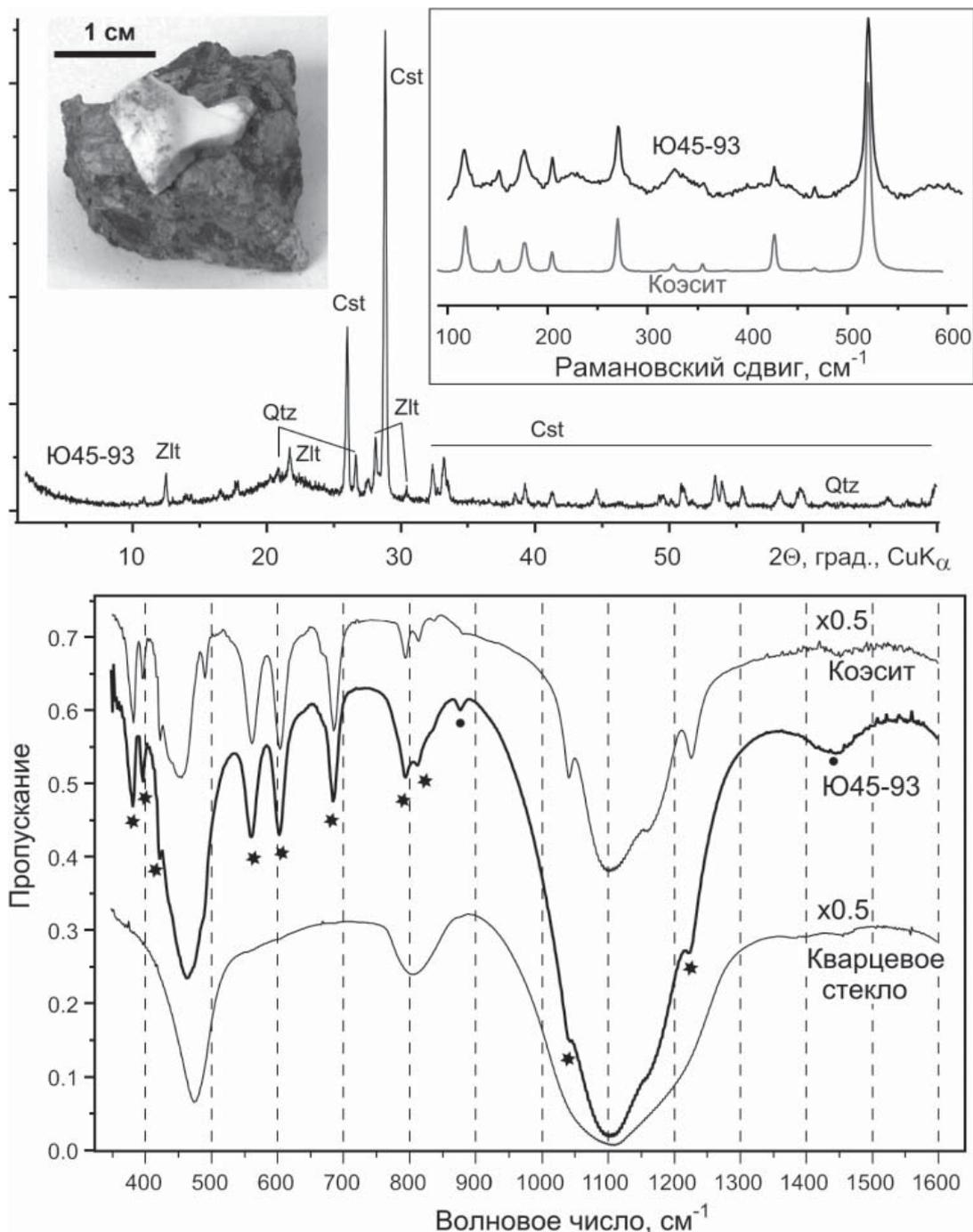


Рис. 2. Рентгенограмма, спектры комбинационного рассеяния и ИК-поглощения обр. Ю45-93. Cst – рефлексы коэсита; Qtz – кварца; Zlt – цеолита. На ИК-спектрах точкой отмечены полосы поглощения карбоната, звездочкой – коэсита. Для сравнения приведены эталонные спектры кварцевого стекла и коэсита

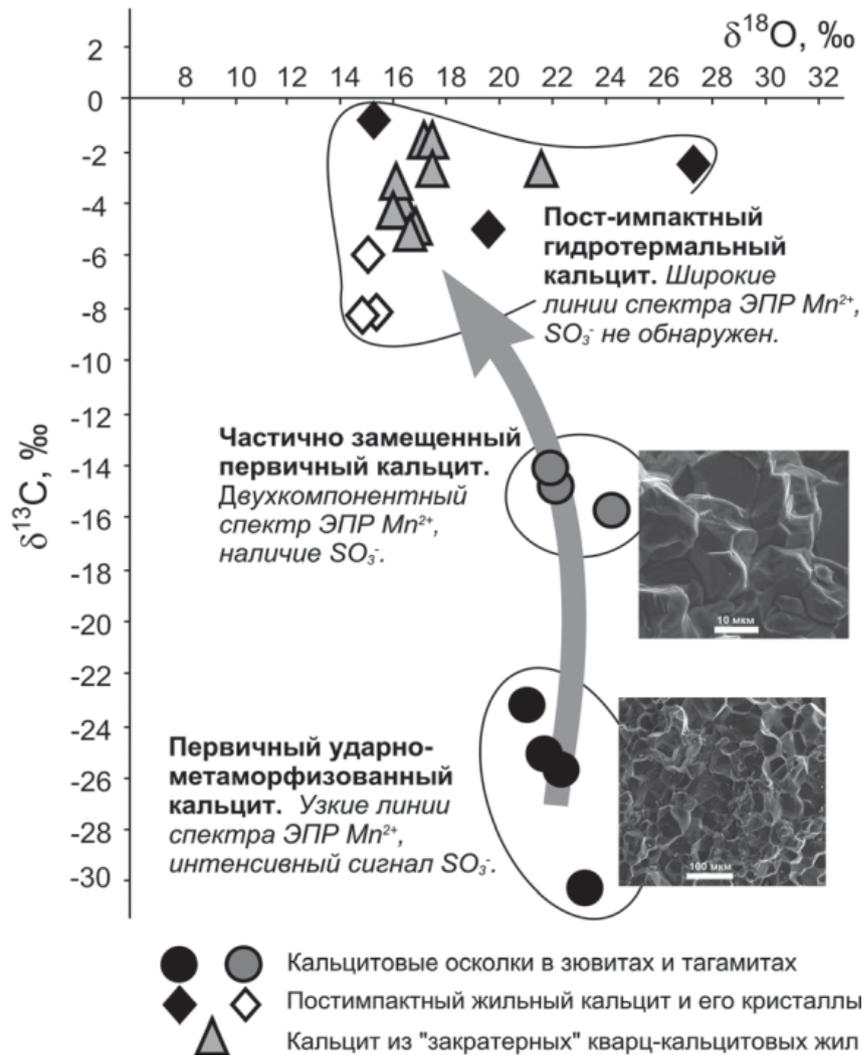


Рис. 3. Соответствие типизации кальцита Карской астроблемы по изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$) и характеристикам ЭПР

до сильно преобразованных кварцевых осколков, а также отложений кремнезема в постимпактном гидротермальном процессе. Карбонатная часть коллекции включала импактные литокласты в зювитах, постимпактные гидротермальные жильные агрегаты и кристаллы кальцита в зювитах и тагамитах, серию «закратерных» кальцитовых жил. Образцы были изучены петрографическими методами в шлифах (микроскопы НЕОФОТ, POLAML213-М и OLYMPUS BX51) и на электронном микроскопе Jeol JSM-6400 Link ISIS-200. С учетом данных микроскопических исследований, были подготовлены препараты для диагностики минеральных фаз методами рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD–6000, CuK_α) и ИКС (фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ–02). Для уточнения фазового состава на микроуровне применялась рамановская спектроскопия (Horiba, Jobin Yvon, LabRam HR 800).

Систематическое применение современных структурно-чувствительных методов анализа минерального

вещества в комплексе с петрографическим изучением шлифов и электронно-микроскопическими наблюдениями на довольно ограниченном фактическом материале позволило обнаружить реликты продуктов разных степеней шоковых преобразований кварцевых и карбонатных пород мишени при формировании Карской импактной структуры.

При анализе различных обособлений кремнезема в породах цокольного и коптогенного комплексов структуры выявлены следующие следы шокового метаморфизма: планарные трещины и планарные деформационные элементы, маркирующие низкопараметрические преобразования; сохранившийся коэсит в составе нераскристаллизованных диаплектовых стекол, возникший в результате экстремально ударного сжатия пород; раскристаллизованные стекла плавления кварц-содержащих пород в зонах развития высоких температур (рис. 2). Охарактеризованы типичные продукты новообразования кремнезема на гидротермальной стадии эволюции кратера, инициа-

рованной импактным процессом. Они представлены выделениями халцедона и низкоупорядоченного волокнистого кристобалита – люссатита, развитыми по кремнеземным обособлениям коптогенного комплекса.

В отличие от кремнезема, относительно легко преобразуемые карбонатные породы не сохранили реликты трансформированной в стрессовых условиях кристаллической структуры. В периоды релаксации пород кратера и ударно-стимулированной гидротермальной активности в нем карбонат быстро рекристаллизуется и переотлагается. Обнаружено, что импактная и последующая эволюция карбонатных пород, в частности кальцита, отмечена изменениями концентрации примесных ионов марганца и внедренных в его структуру при ударном процессе сульфат-ионов. Первичный ударно-метаморфизованный кальцит и его постимпактные гидротермальные образования аналогичным образом дифференцированы по изотопному составу углерода и кислорода. Дифференциация свойств карбонатов, по данным ЭПР-спектроскопии, согласована с изменениями изотопного состава углерода и кислорода. Данные ЭПР и изотопии отвечают модели двухстадийного формирования карбонатной минерализации, инициированной импактным событием: неполная импактная термодиссоциация первичного кальцита с появлением реликтового изотопно легкого по углероду карбоната и в дальнейшем появление эпигенетической карбонатной минерализации путем кристаллизации из ударно-стимулированных гидротермальных растворов. Совпадение данных изотопии и ЭПР-спектроскопии кальцита «закратерных» кварц-карбонатных жил и жил, развивающихся по породам коптогенного

комплекса в современных границах распространения импактитов, указывает на принадлежность первых к стадии ударно-стимулированной гидротермальной минерализации, что согласуется с гипотезой значительно большего исходного диаметра структуры.

Структурные и спектроскопические характеристики импактитов, отвечающих разной степени шокового метаморфизма горных пород Карской астроблемы, могут быть использованы в качестве эталонных для выявления и диагностики аналогичных образований за пределами видимой границы астроблемы и аналогичных образований в других импактных структурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя / Под ред. В.Л. Масайтиса. Ленинград: Наука, 1990.
2. Назаров М.А., Бадюков Д.Д., Алексеев А.С. и др. Карская ударная структура и ее связь с мел-палеогеновым событием / Бюл. МОИП. Отд. геол., 1993. Т. 68. Вып. 3. С. 13–32.
3. Наумов М.В. Основные закономерности постимпактного гидротермального процесса // *Астрономический вестник*, 1996. Т. 30, № 1. С. 25–32.
4. Grieve R. A. F. Extraterrestrial impact events: the record in the rocks and the stratigraphic column // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997. V. 132. P. 5–23.
5. Griscom D.L., Beltrán-López V. ESR Spectra of limestones from the Cretaceous-Tertiary Boundary: Traces of a Catastrophe // *Advances in ESR Applications*. 2002. V. 18. P. 57–64.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БРУШИТА В ПРИСУТСТВИИ ХИТОЗАНА**Т.В. Маликова, О.А. Голованова, Е.С. Чиканова***Омский Государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г Омск, tanya_14.63@mail.ru*

Деацетилированное производное хитина – хитозан или поли-(1,4)-2-амино-2-деокси-D-глюкопираноза – представляет значительный интерес не только в научном плане, так как благодаря своей полифункциональности, молекулярной структуре и наличию свободных аминогрупп он является удобным объектом для иммобилизации разнообразных соединений, но и в практическом аспекте – это нетоксичный, биodeградируемый, биосовместимый полимер с отличными адсорбционными характеристиками. Следует отметить, что содержание свободных аминогрупп в хитозане (~6,8 %) значительно выше, чем в синтетически модифицированной целлюлозе (~1,25 %), что делает этот биополимер очень привлекательным объектом при создании новых материалов. Кроме того, хитозан обладает антисептическими и ранозаживляющими

свойствами. В связи со столь широким спектром его свойств, возрастает интерес к его применению во многих отраслях (пищевая, косметическая, фармацевтическая и биомедицинская отрасли).

В работе была предпринята попытка получения брушита в присутствии хитозана. Брушит – это минерал, который часто входит в состав патогенных биоминералов (зубные и слюнные камни).

В процессе исследования были синтезированы кристаллы брушита в полимерной матрице хитозана путем осаждения из водного раствора при комнатной температуре методом спонтанной кристаллизации. Осадок получили смешением разбавленных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония с эквимолярными концентрациями при комнатной температуре. Синтез проводился в трех пробах, в

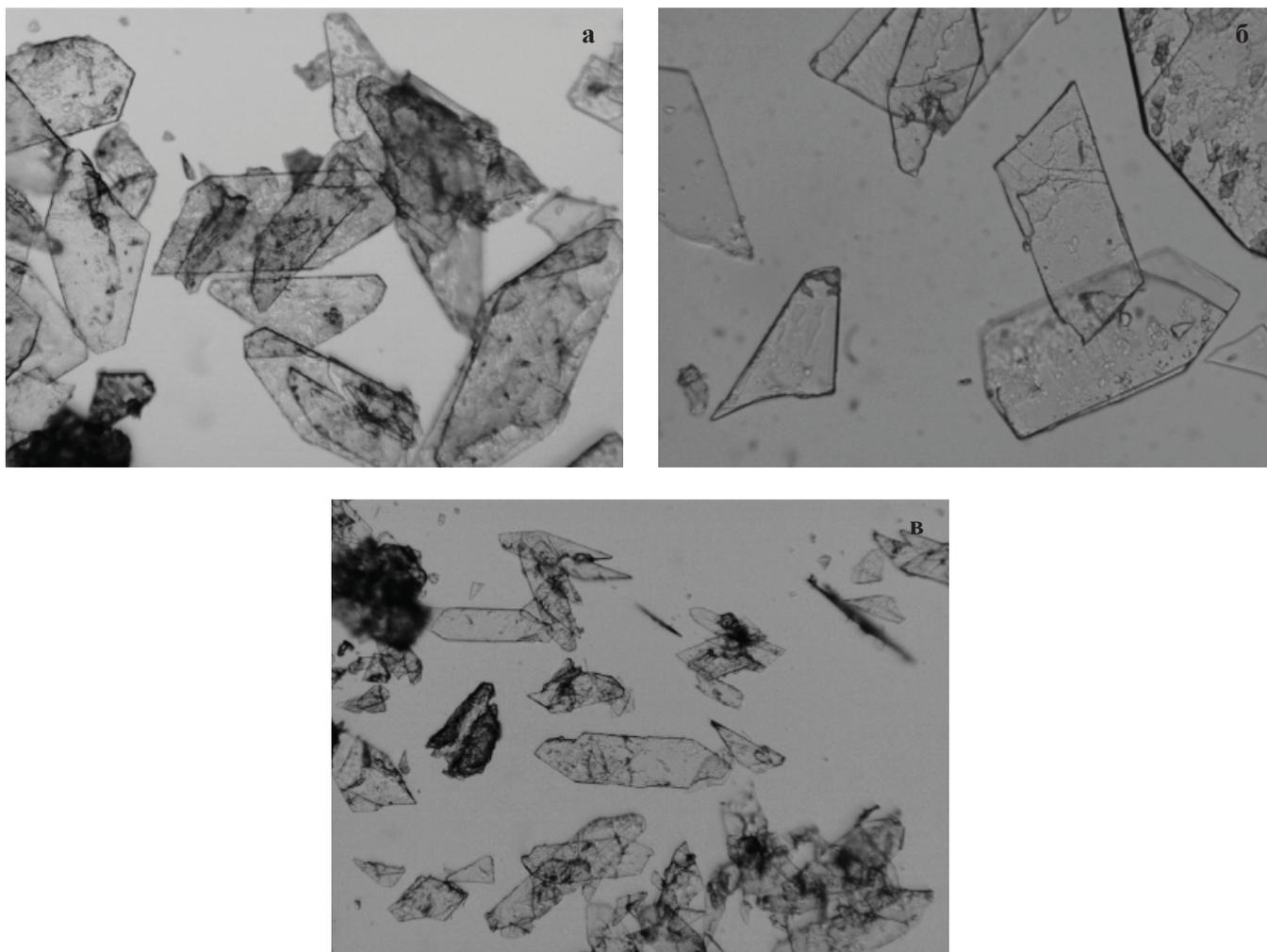


Рис. 1. Кристаллы брушита с содержанием хитозана в исходном растворе 0,01 г (а), 0,04 г (б) и 0,08 г (в)



Рис. 2. Зависимость среднего размера синтезированных кристаллов от массы хитозана

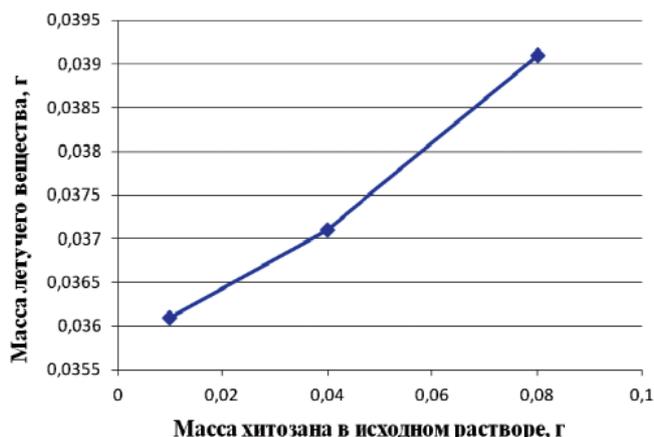


Рис. 3. Зависимость массы летучего вещества от массы хитозана в исходном растворе

каждой из которых варьировалась масса добавки хитозана: в первой колбе – 0,01 г (№ 1), во второй – 0,04 г (№ 2), в третьей – 0,08 г (№ 3). После отстаивания растворов в течении 7 суток, осадок отфильтровывали и высушивали в сушильном шкафу до полного удаления воды.

Все осадки были взвешены и сфотографированы под микроскопом (рис. 1, а, б, в) при разном увеличении для определения размеров кристаллов. Значение средней длины кристаллов для каждого синтеза представлено на рис. 2, из которого видно, что при увеличении массы хитозана в исходной пробе размер кристаллов брусита в полимерной матрице хитозана увеличивается.

На следующем этапе была проведена термическая обработка полученных твердых фаз. Прокаливание

осадков проводилось при температуре до 200 °С. Полученные результаты представлены на рис. 3, из которого видно, что наблюдается незначительное увеличение потери масс при возрастании исходной массы хитозана в исходном растворе.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- Наблюдается кристаллизация брусита в полимерной матрице хитозана, при этом отмечается максимальный размер кристаллов брусита при большей массе хитозана в исходном растворе.

- Деструкция хитозана при температуре до 200 °С не происходит, а незначительное уменьшение массы осадка характеризует потерю массы за счет удаления молекул воды, входящих в состав минерала.

ОЦЕНКА СКОРОСТЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПО СТРУКТУРЕ УДАРНОГО ПЕРЕПЛАВА МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА

Р.Ф. Муфтахетдинова, Г.А. Яковлев, В.Н. Чуланова, В.И. Гроховский

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, gizrozka91@bk.ru

Ударный метаморфизм метеоритного вещества демонстрирует весь спектр структурных, фазовых, минералогических и химических изменений, которые, в основном, связаны с энергией взаимодействия и природой исходного материала [Rubin, 1985; Stöffler др. 1988, 1991]. Изучение ударно-измененной структуры метеоритного происхождения является полезным для понимания процессов минералогической и химической дифференциации астероидов, а также планет.

Быстрое затвердевание металлических расплавов почти всегда включает в себя формирование дендритов с характерными первичными и вторичными осями. Экспериментальные работы на сплавах Fe-Ni [Flemings et al., 1970; Blau et al., 1973; Flemings, 1974] показали, что расстояние между вторичными осями дендритов обратно пропорционально скорости охлаждения (R). [Scott, 1982] предложил следующее соотношение между R в $^{\circ}\text{C}/\text{c}$ и расстоянием d в мкм:

$$R = 5.3 \times 10^5 d^{-2.9}. \quad (1)$$

В работе [Blau and Goldstein, 1975] сделано предположение о том, что если Fe-Ni расплав затвердевает не так быстро, и образуется ячеистая структура, то для расчетов скоростей охлаждения вместо вторичных осей дендритов можно использовать расстояние между смежными ячейками.

Существует и другое соотношение для сплавов Fe-Ni и Fe-P в широком диапазоне скоростей охлаждения, зависимость линейна в двойных логарифмических координатах [Flemings et al., 1970] и имеет аналитический вид:

$$L = 60 \cdot V^{-0.32}, \quad (2)$$

где L , мкм – расстояние между вторичными осями дендрита или размер ячеек, V , $^{\circ}\text{C}/\text{c}$ – скорость охлаждения в кристаллизационном интервале.

В данной работе произведена оценка скоростей охлаждения по дендритной структуре в различных типах метеоритов с использованием формул (1) и (2). Материалами для данного исследования послужили: обыкновенный хондрит Челябинск LL5; экспериментально нагруженный сходящимися ударными волнами железный метеорит Сихотэ-Алинь (Пав); два железных метеорита RBT 04299 и RBT 04162, найденные в Антарктиде; металлическая частица

20045-544 лунного грунта, доставленная на Землю АМС «Луна-20». Результаты расчетов и параметры дендритной структуры образцов приведены в таблице 1. На рис. 1–4 приведены области плавления и кристаллизации исследуемых образцов с проявлением дендритной структуры.

По табл. 1 видно, что в природных образцах скорость охлаждения значительно меньше, чем в экспериментально нагруженном сходящимися ударными волнами метеорите. Нужно отметить, что междендритное расстояние для природных образцов находится в диапазоне десятков микрометров и это

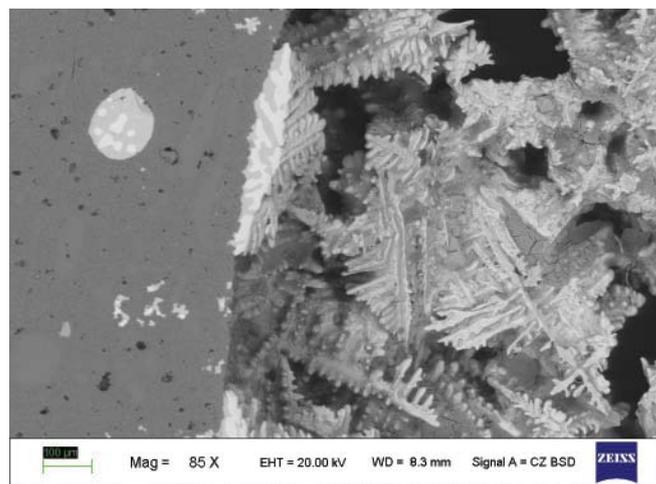


Рис. 1. Дендритная структура в газовых пустотах обыкновенного хондрита Челябинск LL5

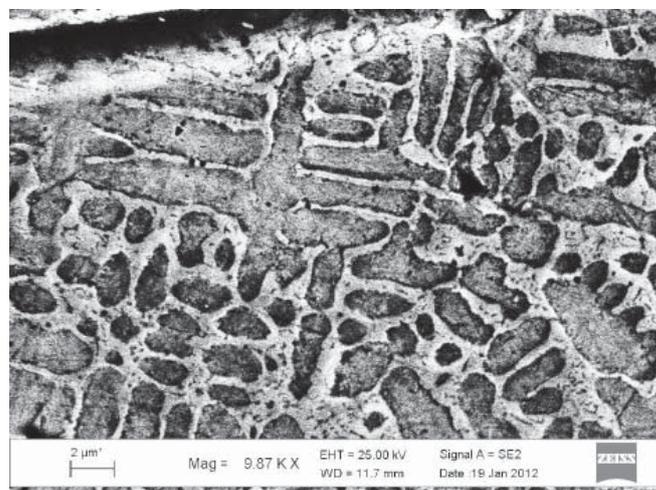


Рис. 2. Область плавления и кристаллизации вблизи центральной полости шара в метеорите Сихотэ-Алинь после нагружения сходящимися ударными волнами

Таблица 1. Расчеты скорости охлаждения для различных метеоритов

Наименование образца	Расстояние между вторичными осями дендритов или размер ячеек, мкм	Скорость охлаждения по формуле: $R = 5.3 \times 10^5 d^{-2.9}$ °C/c	Скорость охлаждения по формуле: $L = 60 \cdot V^{-0.32}$ °C/c
Челябинск LL5	28	33	10,6
Сихотэ-Алинь (нагруженный УВ)	2	71000	33000
RBT 04299	33	20,9	6,53
RBT 04162	43	9,7	2,8
Металлическая частица 20045-544	60	3,69	1

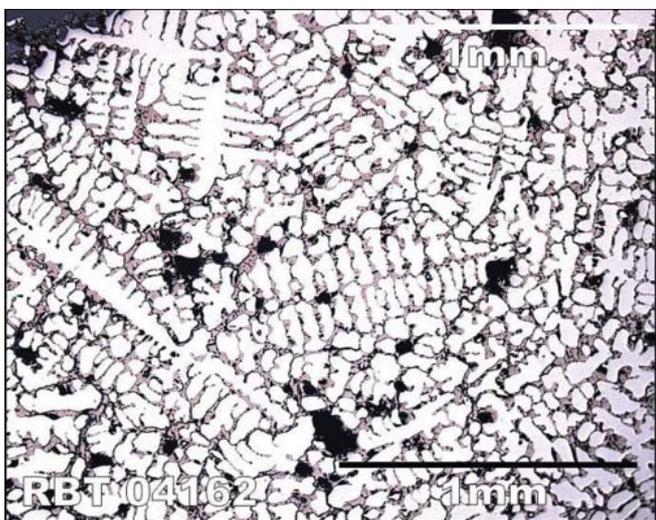


Рис. 3. Дендритная структура в железном метеорите RBT 04162 (<http://www-curator.jsc.nasa.gov/antmet/amn/amnsep06/RBT04162-ts.htm>)

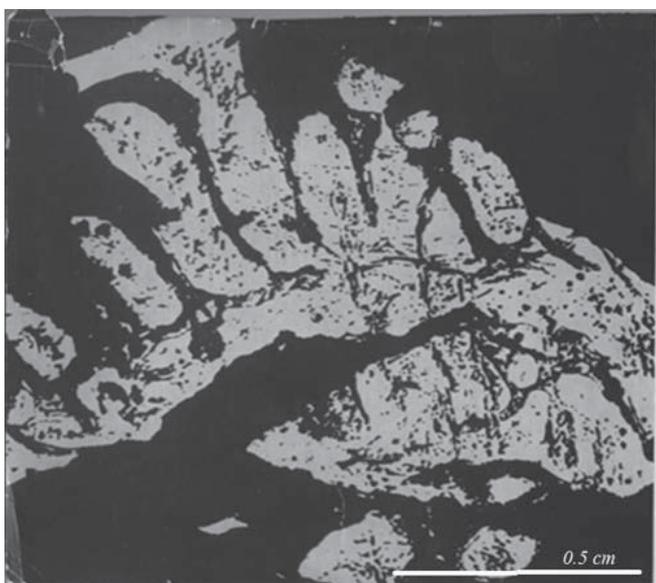


Рис. 4. Дендритная структура в металлической частице лунного грунта 20045-544

дает сопоставимые друг с другом рассчитанные скорости охлаждения, в то время как в ударно-нагруженном метеорите Сихотэ-Алинь расстояние между дендритами на порядок меньше. Также нужно отметить, что экспериментальные зависимости не охватывают такой малый диапазон расстояний как в нагруженном образце. Для образца из железного метеорита Сихотэ-Алинь были получены очень большие величины скоростей охлаждения путем экстраполяции линейной зависимости в область малых междендритных расстояний. Такие скорости могут быть связаны с физическими параметрами постановки эксперимента сходящимися ударными волнами.

Скорости охлаждения, рассчитанные двумя разными формулами, отличаются в пределах одного порядка. Возможно, различия связаны с тем, что вышеперечисленные формулы описывали ситуацию для определенных концентраций никеля и серы, отличных от тех, что имеют место в исследованных в данной работе метеоритах. Все полученные результаты скоростей охлаждения согласуются с известными ранее данными для других метеоритов.

Некоторые авторы связывают скорости охлаждения с передачей тепла излучением или за счет теплоотвода через силикатные материалы [Massimo D'Orazio et al., 2009; Richter et al., 2015]. На рисунке 5 приведена зависимость скоростей охлаждения от расстояний между вторичными осями дендритов наложенная на ранее полученные линии теплоотвода через силикаты и передачи тепла излучением авторами [Richter et al., 2015]. Из полученных нами результатов следует, что расчетные скорости охлаждения для ударного переплава метеоритов: Челябинск LL5, RBT 04299, RBT 04162 лежат вдоль линии теплоотвода через силикаты, а скорость охлаждения металлической частицы лунного грунта 20045-544

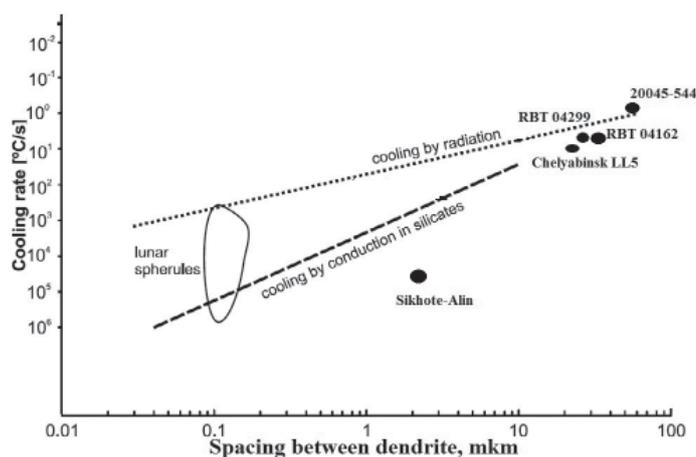


Рис. 5. Зависимость скорости охлаждения от расстояния между дендритами

лежит вблизи линии передачи тепла излучением. Для ударно-нагруженного метеорита Сихотэ-Алинь скорость охлаждения составляет несколько десятков тысяч °C/c и не попадает в типичный диапазон других исследованных образцов и (рис. 5). Относительно высокую скорость охлаждения расплава в метеорите Челябинск можно объяснить событиями, связанными с взаимодействием родительского тела метеорита с более холодным телом и передачей тепла этому телу.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-35-21164 мол_a_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blau P.J. and Goldstein J.I. Investigation and simulation of metallic spherules from lunar soils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1975. 39:305–324.
2. Blau P.J., Axon H.J., and Goldstein J.I. Investigation of the Canyon Diablo metallic spheroids and their relationship to the breakup of the Canyon Diablo meteorite // *Journal of Geophysical Research*. 1973. 78:363–374.

3. Flemings M.C., Poirier D.R., Barone R.V., and Brody H.D. Microsegregation in iron-based alloys // *Journal of Iron Steel Institute*. 1970. 208:371–381.
4. Flemings M.C. *Solidification processing*. New York: McGraw-Hill. 1974. 416 p.
5. Rubin A.E. Impact melt products of chondritic material // *Reviews of Geophysics*. 1985.23:277–300.
6. Massimo D’Orazio, Luigi Folco, Marc Chaussidon, and Pierre Rochette. Sahara 03505 sulfide-rich iron meteorite: Evidence for efficient segregation of sulfide-rich metallic melt during high-degree impact melting of an ordinary chondrite. // *Meteoritics & Planetary Science*. 2009. 44, 221–231.
7. Righter K. et al.. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body // *Meteoritics & Planetary Science*. 2015. 50, 1790–1819.
8. Scott E. R. D. Origin of rapidly solidified metal-troilite grains in chondrites and iron meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1982.46:813–823.
9. Stöffler D., Bischoff A., Buchwald V., and Rubin A.E. Shock effects in meteorites. // *In Meteorites and the Early Solar System*, Edited by Kerridge J.F. and Matthews M. S. Tucson: The University of Arizona Press. 1988. Pp. 1127–1146.
10. Stöffler D., Keil K., and Scott E. R. D. Shock metamorphism in ordinary chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991. 55: 3845–3867.
11. URL: <http://www-curator.jsc.nasa.gov/antmet/amm/amnsep06/RBT04162-ts.htm>

БАКТЕРИАЛЬНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ

А.В. Папазян¹, Г.А. Яковлев², Н.Н. Фирсов¹, В.И. Гроховский²

¹Департамент «Биологический факультет», Институт естественных наук, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, parazyu94@gmail.com

²Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, yakovlev.grigoriy@gmail.com

Ежегодно на нашу планету выпадают десятки тысяч тонн космического вещества в виде космической пыли, микрометеоритов и метеоритов. С точки зрения биологов наибольший интерес представляет наличие в образцах метеоритного вещества форм внеземной жизни, и, как следствие этого, возможность панспермии.

В меньшей степени исследована судьба метеоритного вещества в земных условиях, когда оно контактирует со свободным кислородом земной атмосферы и жидкой водой, а также с микроорганизмами, населяющими поверхность суши и гидросферу. Микроорганизмы могут существенно ускорять процессы разрушения метеоритных минералов как в результате активного использования их в качестве источников энергии (восстановленные соединения), или пассивного разрушения для обеспечения себя необходимыми биогенными элементами. В первую очередь речь идет о литотрофных организмах, способных получать энергию за счет окисления неорганических соединений. В тоже время в зонах активного развития органотрофных организмов (почва, водные источники) за счет разложения органических

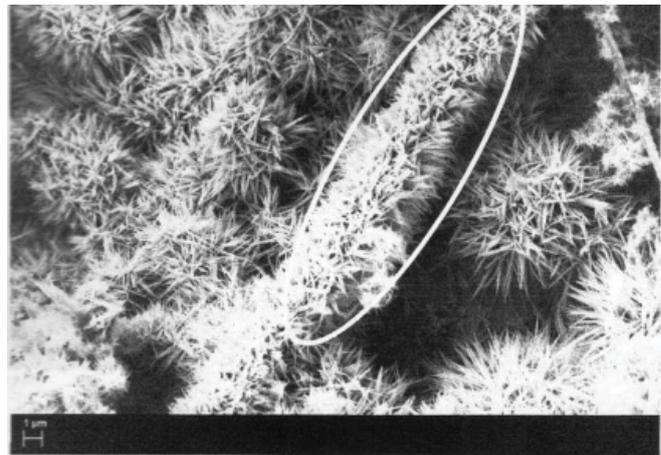


Рис. 2. Клетки *Leptothrix sp.* на поверхности образца метеорита Сихотэ-Алинь

веществ может существенно изменяться рН среды, что способствует абиогенному разрушению минералов [Фирсов; 2012]. В нашей работе мы предприняли попытку изучить разрушение железных метеоритов под воздействием железобактерий, представителей литотрофных микроорганизмов, способных получать энергию за счет окисления восстановленного железа в кислородных условиях и осуществляющих хемосинтез [Заварзин, 2004].

Для исследования нами выбраны два образца железных метеоритов – Сихотэ-Алинь и Чинге, полученных из метеоритной коллекции УрФУ. Из образцов изготавливали шлифы, которые обрабатывали 1 % соляной кислотой с целью удаления возможных окислов, после чего их отмывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса.

Подготовленные образцы помещали в стерильную питательную среду Лиске, следующего состава (в г на 1л воды): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1,5; K_2HPO_4 – 0,05, KCl – 0,05; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,05; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,01 [Аристовская, 1962]. В качестве источника железобактерий (инокулят) брали илистые отложения медленнотекущего пресноводного ручья, содержащие железобактерии рода *Leptothrix* (рис. 1). Метеоритные образцы экспонировали в растущей культуре бактерий при 10 °С в течение 4 недель в стеклянных колбах в тонком слое жидкой среды для обеспечения аэробноза. После помещения образцов в среду снова обрабатывали HCl (1 %).



Рис. 1. Микроскопический препарат железобактерий рода *Leptothrix* из природного источника.

Стрелкой 1 показана нитчатая колония клеток, стрелкой 2 показана колония клеток в слизистом чехле, содержащем $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стрелкой 3 показан материал отмерших клеток

Таблица 1. Массы метеоритных образцов до и после экспонирования и обработки HCl. Погрешность измерений составляла $\pm 0,00005$ г

Метеорит	Исходная масса образца, г	Масса после эксперимента и удаления клеток бактерий, г	Масса после травления образца HCl, г	Уменьшение массы после культивирования, %	Уменьшение массы после травления HCl, %
Чинге	1,1904	1,1893	1,1745	0,09	1,34
Сихотэ-Алинь	2,6671	2,6631	2,6328	0,15	1,29



Рис. 3. Поверхность образца метеорита Чинге после бактериального воздействия и обработки 1 % HCl

Разрушение метеоритных образцов оценивали по изменению их массы и исследованию поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ).

По окончании опыта отмечали, что оба образца обрастали мощной слизистой капсулой ржавого цвета, представляющих скопление бактериальных клеток. Микроскопические исследования показали наличие на поверхности образцов бактериальных клеток с отложением окислов железа в капсулах (рис. 2). Изменения массы метеоритных образцов представлены в таблице 1.

Как видно из этих данных в результате контакта с клетками бактерий метеоритные образцы потеряли в весе более 1 % своей массы. Электронно-микроскопическое исследование шлифов до и после бактериальной обработки подтверждало развитие шероховатости вследствие разрушения метеоритных образцов (рис. 3, 4).

Таким образом, установлено, что образцы железных метеоритов Чинге и Сихотэ-Алинь в природной среде подвергаются активному разрушению железобактериями. Важную роль играет способность бактерий создавать микросреду разрушения за счет обрастания образца мощной слизистой капсулой. При этом наличие микробной капсулы снимает вопрос о возможности окисления железа кислородом, растворимым в воде.

Разрушение метеоритной поверхности в земных условиях ставит вопрос о сохранности метеоритов,

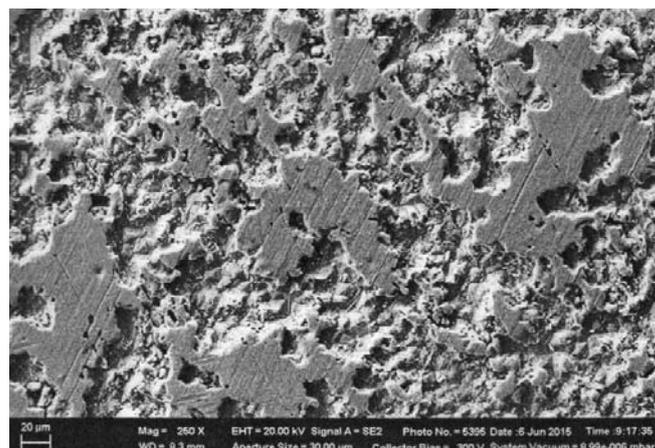


Рис. 4. Поверхность образца метеорита Сихотэ-Алинь после бактериального воздействия и обработки 1 % HCl

выпавших на поверхность Земли. Очевидно, что мелкие метеориты будут быстрее разрушаться и интегрироваться в земное вещество, поскольку они имеют большое соотношение поверхности к объему. Существенное значение приобретает также плотность метеоритного вещества. Более ранними исследованиями нами показано, что образец Сихотэ-Алиньского метеорита даже после непродолжительного пребывания в микробной культуре терял свою целостность и распадался на более мелкие части [Yakovlev, 2013].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-05-96045-r-ural-a.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аристовская В.Г. и др.; под общей редакцией Селибера Г.Л. Большой практикум по микробиологии. Москва: Высшая школа, 1962. 490 с.
2. Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2004. 348 с.
3. Фирсов Н.Н., Воропаева О.В. Роль микроорганизмов в природном преобразовании минералов // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования».
4. Yakovlev G.A. et al. 2013, Meteoritics and Planetary Science, 48, S1, 5292.

О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В ХОНДРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК

Е.В. Петрова, В.И. Гроховский

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, evgeniya.petrova@urfu.ru

Обыкновенный хондрит Челябинск, упавший на Землю в феврале 2013 года, оказался уникальным как с точки зрения процесса своего падения, так и с точки зрения особенностей его структуры. Данное падение интенсифицировало развитие метеоритной науки в России и за ее пределами. В силу выпадения большого количества материала, изучение метеорита выполняется параллельно большим количеством научных групп. Первые изучения минералогического состава метеорита и его классификация опубликованы в работах [Галимов, 2014; Анфилогов, 2014; Порова, 2013; Oshtrakh, 2014]. Челябинск представляет собой обыкновенный хондрит LL5 S4 W0, и при этом вещество включает в себя несколько различных литологий (разные авторы выделяют от 3 до 6 литологий [Righter, 2015; Grokhovsky, 2014, 2015]). Особенности ударного метаморфизма вещества различных литологий рассмотрены в работе [Badyukov, 2015].

Ударное преобразование вещества в космическом пространстве, которым располагают ученые, происходит, в основном, в результате соударений малых тел. Соударения с более крупными космическими объектами (планетами), как правило, приводят к захвату продуктов удара. В момент падения метеоритного вещества на поверхность Земли происходит сгорание поверхностной части вещества и образование коры плавления. Наблюдать эффекты космических ударов представляется возможным в тех случаях, когда вещество, претерпевшее ударное преобразование, оказалось во внутренней части метеороида. В таком случае в структуре вещества можно обнаружить результаты нескольких ударных событий, наслоенных друг на друга, как это сделано в работе [Righter, 2015]. В веществе хондрита Челябинск обнаружено несколько литологий, имеющих различную ударную историю. Светлая литология, темная литология с переплавленными металлом и троилитом, смешанная литология, ударный расплав с переплавленными силикатными минералами [Grokhovsky, 2014; Kohout, 2015].

Понимание процессов формирования вещества с различной литологией, включенного в одно родительское тело метеорита, представляет собой обширную и интересную исследовательскую задачу. Попытки реконструировать процессы формирования хондритов по данным анализа структуры ранее предпри-

нимались на примере хондрита Pultusk [Krziesinska, 2014]. Отмечено, что в ударных жилках наблюдались гранулы и глобулы металла и троилита, что свидетельствовало о низких скоростях охлаждения вещества. На основании этих данных авторы предположили формирование вещества в результате ударного события на этапе ранней эволюции, когда родительский астероид был еще горячим. Авторы [Ozawa, 2015] обнаружили в ударных жилках хондрита Челябинск жадеит и, на основании полученных данных, предположили величину равновесного ударного сжатия (3–12 ГПа) и продолжительность его воздействия – более 70 мс, оценили размеры ударника более чем 0,15–0,19 км в диаметре и его скорость порядка 0,4–1,5 км/с.

Данные исследований хондрита Челябинск [Righter, 2015] с попытками анализа термической истории родительского тела метеорита показали наличие трех литологий. Также в этой работе описываются предположения о богатой ударной истории хондрита Челябинск и приведены расчеты возрастов всех ударных событий по изотопным данным. Предполагается, что вещество претерпело, по крайней мере, 7 ударов. При этом светлой литологии приписывается материал, имеющий степень ударного метаморфизма S4. Вторая литология – ударно-потемневшее вещество LL5 хондрита, причем потемнение обусловлено плавлением и появлением на границах зерен металл-троилитных жилок. Третья литология обозначена как ударно-переплавленная брекчия, которая формировалась при высоких температурах (~1600 °C), и испытала быстрое охлаждение и дегазацию газа S₂.

Известно, что химический, изотопный и др. состав черной, светлой литологий и расплава близок и имеет, вероятнее всего одно «прародительское» вещество [Kohout, 2015]. Значения пористости, магнитной восприимчивости для светлой и темной литологий близки. Вероятнее всего темная литология представляет собой повторно-нагретую светлую литологию.

В процессе рассмотрения большого количества образцов хондрита Челябинск, а также анализа работ научного сообщества, отмечено следующее:

1. Наличие в составе хондрита нескольких литологий.
2. Массивные образцы хондрита Челябинск, в том числе и извлеченных из озера Чебаркуль, включают в себя все рассматриваемые литологии одновременно.



Рис. 1. Фрагмент хондрита Челябинск LL5, включающий несколько литологий

3. Светлая литология имеет степень ударного воздействия S3-4, представляет собой мономиктовую брекчию, мелкозернистую с трещиноватой структурой.
4. Области светлой литологии зачастую имеют характерный размер и форму (рис. 1, а).
5. Темная литология представляет собой вещество, потемневшее в результате ударного преобразования, с большим количеством трещин. Трещины как внутри зерен, так и межзеренные. Данная литология включает ударные прожилки, заполненные переплавленными металлом и троилитом.
6. Темная литология представлена несколькими вариантами взаиморасположения вещества:
 - а) индивидуальные образцы темной литологии;
 - б) темная литология представлена массивными жилками;
 - в) темная литология окружает области светлой литологии в составе фрагмента.
7. Массивные области темной литологии характеризуются взаимопроникновением черных зон с серыми зонами расплава. Также встречаются области черной литологии «погруженные» в расплав (рис. 1).
8. Ударно-переплавленная литология присутствует в образцах с темной и светлой литологией внутри массивных ударных прожилков. Близка к полному переплаву.
9. В коллекции Метеоритной экспедиции УрФУ представлены образцы: как смесь литологий, так и индивидуальные образцы исключительно черной, исключительно светлой, смешанной литологии, образцы расплава.
10. Морфология массивных образцов хондрита Челябинск, включающих смесь всех разновидностей вещества, представляет собой структуру похожую на суевит. При этом суевит представляет собой структуру, сформированную в результате процессов ударного кратерообразования [Stoffler, 2013], что наводит на мысли о подобных процессах формирования структуры хондрита Челябинск.

На основании имеющихся данных можно делать некоторые следующие предположения:

1. Вещество хондрита Челябинск было сформировано в результате массивного ударного события, повлекшее образование кратера, заполненного ударным расплавом. И, согласно преимущественным механизмам образования сложных кратеров на безвоздушных планетах, представляет собой куски исходного вещества, упавшие в ударный расплав, и подвергшиеся в результате этого, повторному нагреву.
2. Вероятно, остывание ударного расплава, доступного нам для изучения, происходило в глубине родительского тела, либо на «теплом» этапе формирования родительского тела хондрита, поскольку расчеты скоростей охлаждения, полученные из размеров дендритов в усадочных раковинах расплава, свидетельствуют о скоростях охлаждения в интервале кристаллизации расплавов.
3. Результаты структурно-формирующего ударного события оказались в толще вещества хондрита. Поскольку при падении на Землю и пролете в атмосфере произошло сгорание части поверх-

ностного слоя вещества и при этом мы наблюдаем среди образцов фрагменты с несколькими литологиями. Такая ситуация возможна либо при большом исходном объеме ударно-преобразованного материала, либо при залегании преобразованной его части в центре болидного тела.

4. Направленное движение метеоритного тела (болида) к Земле началось в результате дополнительного ударного события, не участвовавшего в формировании комплексной структуры литологий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-35-21164 мол_а_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В.Н., Белогуб Е.В., Блинов И.А. и др. Петрография, минералогия и строение метеорита Челябинск. Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции. Челябинск, 2014. 694 с.
2. Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А. и др. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции. Челябинск, 2014. 694 с.
3. Badyukov D.D., Raitala J., Kostama P., Ignatiev A.V. Chelyabinsk Meteorite: Shock Metamorphism, Black Veins and Impact Melt Dikes, and the Hugoniot // *Petrology*. 2015. V. 23. P. 103–115.
4. Grokhovsky V.I., Kohout T., Gritsevich M., Koneva E.V. Physical properties, structure and fracturing of the Chelyabinsk LL5 meteorite body // *Meteorit. & Planet. Sci.* 2014. V. 49. P. 5364. Grokhovsky, 2015
5. Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V.I., Yakovlev G.A., Haloda J., Halodova P., Michallik R. M., Penttilä A., Muinonen K. Chelyabinsk LL5 chondrite – Insight into shock effects on S-type asteroids. Abstracts. Bridging the Gap III: Impact cratering in nature, experiment, and modeling University of Freiburg, Germany, September 21–26, 2015 [#1022].
6. Krzesinska A. Early impact event and fluid activity on H chondrite parent body registered in the Pułtusk meteorite EGU General Assembly 2015, held 12–17 April, 2015 in Vienna, Austria. id. 7492.
7. Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Semionkin V.A. Characterization of a Chelyabinsk LL5 meteorite fragment using Mossbauer spectroscopy with a high velocity resolution. *Hyperfine Interact*, 226, Issue 1–3, P. 559–564.
8. Ozawa S.; Miyahara M.; Ohtani E.; Koroleva O.; Ito Y.; Litasov K. D.; Pokhilenko N. P. Jadeite in Chelyabinsk meteorite and the nature of an impact event on its parent body *Nature Scientific Reports*, 2014. Volume 4, id. 5033.
9. Righter K., Abell P., Agresti D., Berger E.L., Burton A.S., Delaney J.S., Fries M.D., Gibson E.K., Haba M.K., Harrington R., Herzog G.F., Keller L.P., Locke D., Lindsay F.N., McCoy T.J., Morris R.V., Nagao K., Nakamura K., Niles P.B., Nyquist L.E., Park J., Peng Z.X., Shih C.-Y., Simon J.I., Swisher C.C., Tappa M.J., Turrin B.D., and Zeigler R.A. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body // *Meteorit. & Planet. Sci.* 2015. V. 50. Nr 10, P. 1790–1819.
10. Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A., Biryukov E., Khaibrakhmanov S., Shuvalov V., Rybnov Y., Dudorov A., Grokhovsky V.I., Badyukov D.D., Yin Q.-Z., Gural P.S., Albers J., Granvik M., Evers L.G., Kuiper J., Kharlamov V., Solovyov A., Rusakov Y S., Korotkiy S., Serdyuk I., Korochantsev A.V., Larionov M.Y., Glazachev D., Mayer A.E., Gisler G., Gladkovsky S.V., Wimpenny J., Sanborn M.E., Yamakawa A., Verosub K., Rowland D.J., Roeske S., Botto N. W., Friedrich J. M., Zolensky M., Le L., Ross D., Ziegler K., Nakamura T., Ahn I., Lee J.I., Zhou Q., Li X.-H., Li Q.-L., Liu Y., Tang G.-Q., Hiroi T., Sears D., Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Ishchenko A.V., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Nagao K., Haba M.K., Komatsu M., and Mikouchi T. (The Chelyabinsk Airburst Consortium), 2013. Chelyabinsk Airburst and Damage Assessment. *Science* Vol. 342, pp. 1069–1073.
11. Stoffer D., Artemieva N.A., Wunneman K., Reimold W.U., Jacob J., Hansen B., Summerson I.A.T. Ries crater and suevite revisited—Observations and modeling Part I: Observations. *Meteoritics & Planetary Science*, 2013, 48, Nr 4, 515–589.

ГОВЛИТ, УЛЕКСИТ, БРУШИТ И ТЕНАРДИТ – РЕДКИЕ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛОВ В КУНГУРСКОЙ ЛЕДЯНОЙ ПЕЩЕРЕ

С.С. Потапов¹, Н.В. Паршина¹, О.Я. Червяцова²

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, spot@ilmeny.ac.ru

²Заповедник Шульган-Таш, д. Иргизлы

Для наших исследований современного минералообразования Кунгурская ледяная пещера является базовым объектом, своеобразной природной лабораторией, где при фиксированных микроклиматических условиях (благодаря мониторингу) можно наблюдать современное, в том числе, эфемерное и криогенное минералообразование.

Боле 10 лет назад, летом 2004 г., наш коллектив посетил Кунгурскую ледяную пещеру с исследовательскими целями. Через год результатом этой поездки стало опубликование статей о типах минерализаций в Кунгурской ледяной пещере [3, 4] и растянутое на десятилетие изучение минералогии пещеры, основные результаты которых ретроспективно иллюстрирует далеко не полный список наших научных публикаций [1, 5–10, 13–14, 20–21].

Из современных минеральных образований, форм или типов минерализаций нами выделены [15–16]: эфемерные (сезонные) образования; криогенные минеральные образования; геотехногенные минеральные образования – продукты взаимодействия технических конструкций пещеры с контактирующими с ними минерально-породными комплексами; техногенные минеральные образования – продукты взаимодействия специфической среды пещеры с внесенными туда техногенными (антропогенными) продуктами и материалами [2].

В апреле 2015 г. в рамках проведения экспедиционных работ Института минералогии УрО РАН авторы проводили исследования в Кунгурской ледяной пещере. В это время были сделаны редкие минеральные находки в гроте Смелых и в переходе из грота Кораллового в грот Метеорный (рис. 1). В гроте Смелых установлены улексит, говлит и тенардит с примесью гипса и доломита, а на стене в узком проходе к гроту Метеорному впервые для Кунгурской пещеры найден минерал класса фосфатов – брушит. Отнести эти находки однозначно к тому или иному типу минерализаций проблематично, поскольку находки сделаны в переходный период сезона – от зимы к лету.

Улексит $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (триклин. синг.) совместно с говлитом слагает белые стяжения, отороченные радиально расположенными игольчатыми

кристаллами (рис. 2). Первая находка улексита в Кунгурской пещере была сделана пермскими коллегами в 2011 г., и данные о ней опубликованы в 2012 г. [19]. На тот период это была первая находка улексита на территории России и, безусловно, заслуживала отдельной публикации. О редкости находки улексита в России нами был сделан запрос исследователю минералов и крупнейшему в России коллекционеру-систематику А.В. Касаткину, который ответил следующее:

«По улекситу мне известно следующее. В 1990-е годы И.В. Пеков собрал мономинеральные конкреции в Булганакском поле грязевых вулканов на Керченском полуострове. В свое время он презентовал мне образчик из этих сборов. Поскольку сегодня Крым – это Россия, то керченский улексит теперь тоже стал российским. Но в 2012 году, когда пермяки публиковали свою статью, их находка, очевидно, была первой на территории России. По крайней мере, о других находках российского улексита я не слышал».

Таким образом, это вторая находка улексита в России и, однозначно, – первая находка на Урале. Рентгенограмма вещества белых минеральных стяжений соответствует таковой для улексита и говлита (рис. 3., табл. 1). Авторы [9] отмечали: «Характерны широкие вариации химического состава улексита $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$: от преимущественно натриевого во внешней волокнистой кайме к преимущественно кальциевому в центральной части. Отмечены также единичные участки, отвечающие борату существенно кальциевого состава, вероятно, иниоиту (номенклатурное название – иниоит (СП)». Но в аналогичных образцах фаза иниоита рентгенографически нами не установлена. Видимо, это неверная интерпретация авторов [19] и широкой вариации состава улексита, и наличия фазы иниоита на основании сканирующей электронной микроскопии с использованием данных энергодисперсионных спектров. Но об этом можно только догадываться, поскольку методической части и названий использованного оборудования и аналитической аппаратуры авторы в своей статье не приводят. Мы же интерпретируем эти данные следующим образом, – белые стяжения являются полиминеральными боратными образованиями –



Рис. 1. Схема Кунгурской ледяной пещеры.
Звездочками отмечены места находок в 2015 году новых минеральных образований

центральные плотные части которых сложены говлитом (в составе которого присутствует кальций), периферические же состоят преимущественно (или только) из улексита (в составе которого присутствуют и натрий и кальций).

Говлит $Ca_2B_5SiO_9(OH)_3$ (монокл. синг.) установлен рентгенографически совместно с улекситом в белых стяжениях (см. рис. 2, рис. 3, табл. 1) в гроте Смелых Кунгурской ледяной пещеры. Ранее нами впервые для Урала был описан говлит из Ординской подводной пещеры сульфатного карста [11–12]. Таким образом, эта находка говлита является *первой* для Кунгурской ледяной пещеры и *второй* для Урала.

Тенардит Na_2SO_4 (ромбич. синг) образует белые пушистые ватоподобные «бороды» длиной до 2–3 см на потолке и карнизах восточной стены грота Смелых в застойных, без сильного тока воздуха, зонах (рис. 4). Рентгенограмма ватоподобных образований соответствует тенардиту с незначительной примесью гипса и доломита (табл. 2). С тенардитом простран-



Рис. 2. Агрегаты улексита с говлитом на «полках» восточной стены в гроте Смелых

ственно тесно ассоциируют бесцветные игольчатые кристаллы (рис. 5). Рентгенофазовый анализ этих игл не производился, но вслед за авторами [19] мы склонны считать, что эти иглы состоят из *мирабилита* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мон. синг.) – типичного эфемерного минерала Кунгурской ледяной пещеры [6–9], представителя минералов-кристаллогидратов [17, 18].

Таблица 1. Дифрактограмма пробы КЛП-04/15 из Кунгурской ледяной пещеры (1) и эталонных улексита $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (2) и говлита $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (3)

1		2 (JCPDS, 12-419)			3 (JCPDS, 18-618)		
d, Å	I	d, Å	I	hkl	d, Å	I	hkl
12.465	100	12.2	100	010	12.6	60	100
8.038	66	8.03	15	100	-	-	-
7.804	94	7.75	80	$\bar{1}10$	-	-	-
6.237	11	-	-	-	6.24	90	200
6.032	73	6.00	30	$\bar{1}01,110$	-	-	-
5.873	6	5.83	8	$0\bar{1}1$	-	-	-
4.69	14	4.60	8	$\bar{1}21$	-	-	-
4.359	29	4.33	16	$1\bar{1}1,120$	-	-	-
4.17	50	4.16	30	$\bar{1}30, \bar{2}10$	4.14	100	300,002
4.006	17	3.98	4	200	3.91	18	$\bar{1}12$
3.641	14	3.59	8B	$0\bar{3}1, \bar{1}31$	-	-	-
3.318	13	3.29	6	130,031	-	-	-
3.198	13	3.20	10B	121,112+	-	-	-
3.094	22	3.10	16B	$\bar{2}\bar{2}1,040$	3.10	75	022,320
3.016	11	3.01	16	$\bar{2}02, \bar{2}12+$	3.02	16	130, $\bar{2}22$
2.893	9	2.914	16	$0\bar{2}2, \bar{3}11$	2.941	50	212,410
2.857	17	2.844	16	$\bar{1}22$	-	-	-
2.772	21	2.767	10	$\bar{3}10, \bar{2}41$	-	-	-
2.695	18	2.692	16	022,131	-	-	-
2.668	34	2.661	16	300, $\bar{3}31$	-	-	-
2.609	7	2.597	10	$\bar{1}32, \bar{2}\bar{2}2$	-	-	-
2.577	14	2.572	10	$\bar{1}50$	-	-	-

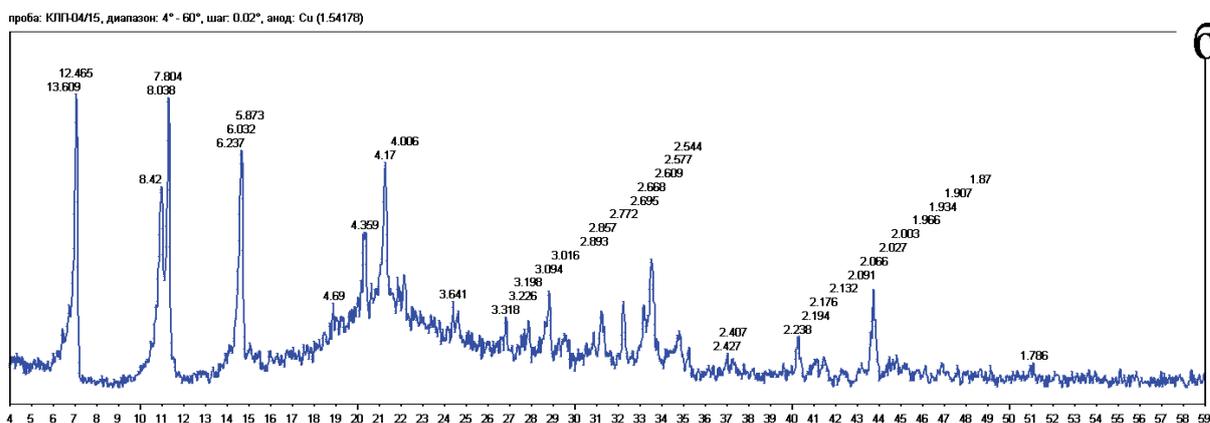
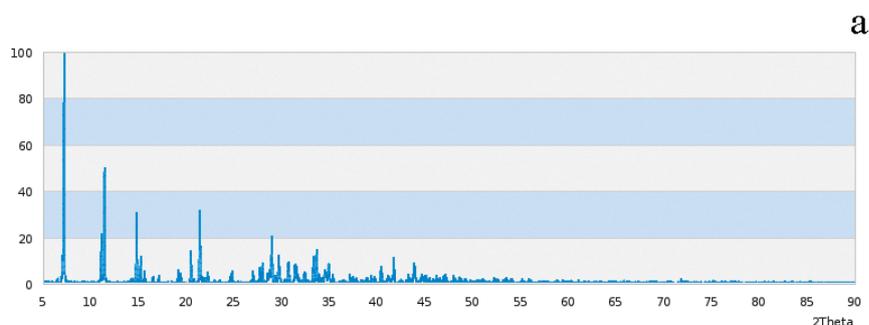


Рис. 3. Эталонная рентгенограмма улексита из базы данных mindat (а) и рентгенограмма белых стяжений, состоящих из улексита и говлита из Кунгурской ледяной пещеры (б)

Таблица 2. Дифрактограмма пробы КЛП-05/15 из Кунгурской ледяной пещеры (1) и эталонных тенардита Na_2SO_4 (2), доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (3) и гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

1		2 (JCPDS, 5-631)			3 (JCPDS, 11-78)			4 (JCPDS, 21-816)		
d, Å	I	d, Å	I	hkl	d, Å	I	hkl	d, Å	I	hkl
12.597	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.006	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.634	11	-	-	-	-	-	-	7.61	45	020
4.667	71	4.66	75	111	-	-	-	-	-	-
4.306	7				-	-	-	4.28	90	021
3.846	18	3.84	18	022	-	-	-	-	-	-
3.354	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.184	45	3.178	51	131	-	-	-	-	-	-
3.08	41	3.075	47	040	-	-	-	3.07	30	041
3.043	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.892	24	-	-	-	2.886	100	104	2.871	100	200,22 $\bar{1}$
2.787	100	2.783	100	113	-	-	-	2.684	50	150,220
2.667	11	-	-	-	2.670	10	006	-	-	-
2.649	42	2.646	48	220	-	-	-	-	-	-
2.502	4	-	-	-	-	-	-	2.486	20	20 $\bar{2}$
2.41	4	-	-	-	2.405	10	110	-	-	-
2.393	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.333	21	2.329	21	222	-	-	-	-	-	-
2.288	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.213	3	2.211	5	151	-	-	-	-	-	-
2.195	7	-	-	-	2.192	30	113	-	-	-
2.091	3	-	-	-	-	-	-	2.087	14	24 $\bar{2}$
2.02	5	-	-	-	2.015	15	202	-	-	-
1.92	2	1.919	4	044	-	-	-	-	-	-
1.866	27	1.864	31	153	-	-	-	-	-	-
1.843	4	1.841	6	115	1.848	5	024	-	-	-
1.803	4	1.798	4	224	1.804	20	018	-	-	-
1.682	12	1.680	12	260	-	-	-	-	-	-
1.664	7	1.662	8	313	-	-	-	-	-	-
1.605	4	1.605	5	244	-	-	-	-	-	-
1.552	12	1.553	10	333	-	-	-	-	-	-

Образцы с тенардитом, отобранные в апреле 2015 г., были герметично упакованы сначала в стеклянные пузырьки с плотно притёртой резиновой крышкой, затем пузырёк помещён последовательно в два гриппера, последние упакованы в полиэтиленовый пакет и положены в жесткий толстостенный пластиковый контейнер для предотвращения возможной дегидратации потенциальных кристаллогидратных минералов. После отбора и до проведения рентгенофазового анализа образцы хранились в холодильнике, за исключением времени переезда из Кунгура в Миасс. Все эти меры исключают возможность дегидратации мирабилита в тенардит. И дегидратация действительно не произошла, поскольку на стенках стеклянных

пузырьков конденсатной влаги не было. А если бы дегидратация произошла, то минерал растворился бы в собственной кристаллогидратной воде. Таким образом, есть основание считать тенардит первичной фазой кристаллизации в гроте Смелых.

Тенардит, широко развитый на восточной стене грота Смелых, вероятно, стабилен в любой сезон и, предположительно, сохраняется и летом, что требует дополнительной проверки. Поэтому однозначно отнести тенардит к эфемерным минерализациям пока преждевременно. Мы склонны считать, что описанные минеральные образования в гроте Смелых формируются из конденсатных вод, поскольку открытого капеза метеорных вод здесь не наблюдается. При этом условия



Рис. 4. Тенардит в виде пуха на потолке грота Смелых



Рис. 5. Иглы предположительно мирабилита в нишах грота Смелых



Рис. 6. Кристалла брушита на мхе («лампенфлоре») в Кунгурской пещере

в застойных, без сильного тока воздуха, зонах грота достаточно «сухие», что позволяет на испарительном барьере кристаллизоваться безводному сульфату натрия напрямую, минуя кристаллогидратную фазу.

Брушит $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (мон. синг.) обнаружен на правой стенке пещеры при переходе из грота

Коралловый в грот Метеорный (рис. 6). Брушит здесь образуется (кристаллизуется) из дренирующих сквозь осадочную толщу метеорных вод на мхе – типичном представителе «лампной флоры» (или «лампенфлоры»). Лампенфлора, к которой относятся цианобактерии, водоросли, мхи, лишайники, папоротники и цветковые растения, развивается при искусственном освещении и является одной из проблем экскурсионных пещер.

В данном случае эти минеральные образования, состоящие из брушита, не являются ни фитоморфозами, ни фитолитами, – это минеральные обрастания волокон мха. Мох является затравкой, или субстратом, на котором кристаллизуется минеральное вещество при испарении минерализованной воды.

Рентгенограмма минеральных обрастаний мха идеально соответствует таковой для брушита (табл. 3). Мох являлся активным агентом минералогенеза, поставляя фосфор для образующегося фосфатного минерала. Известно, что основным источником фосфора для растений являются соли ортофосфорной кислоты. Растущий на стенах пещеры мох поглощают фосфор из окружающего породного субстрата в виде анионов этой кислоты. Наиболее доступными для растений являются водорастворимые однозамещенные соли ортофосфорной кислоты, например, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Соединения фосфора играют важную роль в метаболизме высших растений, к которым относятся и мхи, обеспечивая фотосинтез, дыхание, трансформацию углеводов и энергию. Брушит является симбиотическим минералом – результатом прямой кристаллизации из насыщенного водного раствора при участии компонентов, продуцируемых высшими растениями. Следует подчеркнуть, что брушит – первая находка минерала в Кунгурской ледяной пещере.

В своё время мы писали, что Кунгурская пещера, вопреки мнению о простоте её минерального мира, являет собой своеобразную подземную кладовую, углубленные исследования которой принесут еще много новых открытий не только первичных, но и вторичных минералов [16]. Проведенные настоящие исследования подтверждают этот тезис.

Таким образом, для Кунгурской ледяной пещеры нами впервые установлены минералы класса боратов говлит и класса фосфатов брушит; повторена находка бората – улексита (вторая находка в России); сделано предположение, что в определенных микроклиматических условиях пещеры в застойных зонах (не на активном токе воздуха) может напрямую кристаллизоваться безводный сульфат натрия – тенардит, минуя мирабилитовую протофазу.

Таблица 3. Дифрактограмма пробы КЛП-27.04.15/09 из Кунгурской ледяной пещеры (1) и эталонного брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

1		2 (JCPDS, 11-293)		
d, Å	I	d, Å	I	hkl
7.64	100	7.62	100	020
4.291	13	4.27	2	$12\bar{1}$
3.807	23	3.80	30	040
3.069	27	3.06	8	$14\bar{1}, 11\bar{2}$
2.875	4	2.86	<1	$21\bar{1}$
2.791	1	2.80	<1	002
2.683	4	2.67	1	051
2.598	1	2.63	1	150,022
2.536	1	2.53	6	$060, \bar{2} 31$
2.496	<1	2.47	<1	220
2.218	3	2.27	1	$16\bar{1}$
2.136	<1	2.15	<1	240
2.085	1	2.09	<1	112
2.033	<1	2.03	<1	071,211
1.993	2	2.01	2	$170, 12\bar{3}$
1.901	6	1.90	10	080,231

Авторы благодарны Е.Д. Зенович за оперативную съемку рентгенограмм и Д.В. Наумкину за сопровождение при работе в пещере.

ЛИТЕРАТУРА

- Кадебская О.И., Потапов С.С. Техногенные натечные образования в Кунгурской ледяной пещере // Минералогия техногенеза–2006. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 22–31.
- Максимович Н.Г., Потапов С.С., Мещерякова О.Ю. Натечные техногенные минеральные образования // Пещеры: сб. науч. тр. Пермь: Естественнонаучный институт Перм. гос. ун-та, 2010. Вып. 33. С. 72–81.
- Потапов Д.С., Потапов С.С. Типы минерализации Кунгурской ледяной пещеры // Металлогения древних и современных океанов. Формирование и преобразование месторождений на разновозрастных океанических окраинах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 161–162.
- Потапов Д.С., Потапов С.С. Типы минерализаций Кунгурской ледяной пещеры // Минералогия техногенеза–2005. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 48–52.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Потапов Д.С., Кадебская О.И., Сивинских П.Н. Спелеоминералогия (на примере Кунгурской ледяной пещеры) // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. 17–20 мая 2006 г. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 71–74.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Кадебская О.И., Сивинских П.Н., Максимович Н.Г. Современное эфемерное минералообразование в Кунгурской ледяной пещере // Уральская минералогическая школа–2006. Екатеринбург: УГГГУ, 2006. С. 107–110.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Максимович Н.Г., Сивинских П.Н., Кадебская О.И. Первая достоверная находка мирабилита в Кунгурской ледяной пещере // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 10. Пермь: ПГУ, 2007. С. 69–75.
- Потапов С.С. Эфемеры Кунгурской ледяной пещеры // Горное эхо. Вестник Горного института. 2008. № 1 (31). С. 49–57.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Кадебская О.И., Сивинских П.Н., Максимович Н.Г. Эфемерные (сезонные) минералы в Кунгурской ледяной пещере // Пещеры. Сб. научн. тр. Пермь: ПГУ, 2008. Вып. 31. С. 112–119.
- Потапов Д. С., Потапов С. С. К минералогии Кунгурской ледяной пещеры // Современные проблемы науки и образования. 2009. № 3. Часть 2. С. 20–21.
- Потапов С. С., Паршина Н. В. Говлит (howlite) $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ – первая находка на Урале // Десятые Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 10–22.
- Потапов С.С., Паршина Н.В. Говлит (howlite) $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ из Ординской подводной пещеры в Пермском крае – первая находка на Урале // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 13. Пермь: ПГУ, 2010. С. 83–91.
- Потапов С.С. Кунгурская ледяная пещера как природная криолаборатория по синтезу микронных кристаллов гипса // Карстовые процессы: закономерности развития, мониторинг, инженерно-геологические методы исследования. Материалы научно-практической конференции. 15–17 сентября 2010 г. Кунгур: ГИ УрО РАН, 2010. С. 135–150.
- Потапов С.С., Титов А.Т. Криогенные минеральные образования Кунгурской ледяной пещеры. Электронно-микроскопические исследования и связь их образования с микроклиматом // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции. Екатеринбург – Миасс: УрО РАН, 2011. С. 48–53.
- Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Результаты десятилетнего изучения современного минералообразования в Кунгурской ледяной пещере // Минералогия техногенеза–2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 93–112.

16. Потапов С.С., Паршина Н.В., Садыков С.А. Современное минералообразование в Кунгурской ледяной пещере // Комплексное использование и охрана подземного пространства. Сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию юбилею научной и туристско-экскурсионной деятельности в Кунгурской ледяной пещере и 100-летию со дня рождения В.С. Лукина. Пермь: ГИ УрО РАН, 2014. С. 81–91.
17. Потапов С.С., Паршина Н.В., Базарова Е.П. Первые находки гидратированных сульфатов железа и магния (роценита, старкиита и эпсомита) в пещере-руднике Кон-и-Гут (Азиатская Патагония, Кыргызстан) // Пятнадцатые всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В. О. Полякова. 13–15 ноября 2014 г. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 76–81.
18. Потапов С.С., Паршина Н.В., Базарова Е.П., Максимович Н.Г. Находка кристаллогидратов сульфатов железа и магния – роценита, старкиита и эпсомита в пещере-руднике Кон-и-Гут (Азиатская Патагония) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 18. Пермь: ПГУ, 2015. С. 95–101.
19. Чайковский И.И., Кадебская О.И. Минералогия переходной микроклиматической зоны Кунгурской ледяной пещеры // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 15. Пермь: ПГУ, 2012. С. 100–105.
20. Potapov S. Blodite $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – first discovery of ephemeral mineral in Kungur ice cave. The history of discovery in connection with study of another ephemeral mineral – mirabilite // 3-rd International Workshop on Ice Caves. Kungur Ice Cave. Russia. May 12–17, 2008 / Edited by Olga Kadetskaya. P. 65–68.
21. Potapov S., Potapov D., Parshina N. On the Kungur ice cave mineralogy // 3-rd International Workshop on Ice Caves. Kungur Ice Cave. Russia. May 12–17, 2008 / Edited by Olga Kadetskaya. P. 69–73.

МЕХАНИЗМ ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ ГИДРОРАСЦВЕТАЕВИТА

К.А. Розенберг, Р.К. Расцветаева, С.М. Аксенов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

Минералы группы эвдиалита – микропористые цирконосиликаты натрия и кальция с варьирующим составом катионов Na, Ca, Fe, Mn, REE, Sr, Nb, K, Y, Ti, W и ряда других [Расцветаева и др., 2012; Расцветаева, 2007]. В настоящее время группа эвдиалита объединяет 27 минеральных видов и большое число их разновидностей. Минералы характеризуются тригональной симметрией (пр. гр.: $R\bar{3}m$, $R3m$ или $R3$) и параметрами элементарной ячейки $a \sim 14 \text{ \AA}$, $c \sim 30 \text{ \AA}$ (или $\sim 60 \text{ \AA}$). Благодаря своим структурным особенностям, связанным в первую очередь с избирательной сорбцией элементов из минералообразующих растворов и расплавов, минералы группы эвдиалита используются в качестве индикаторов магматических и метасоматических процессов.

Основу цеолитоподобной структуры минералов группы эвдиалита составляет centrosymmetric каркас $\{M_6Z_3[T_{24}O_{72}]\}^{24-}$, состоящий из 12 слоев полиэдров M -, T - и Z -типов, чередующихся вдоль $[001]$ в последовательности $\dots ZTMT\dots$ и формирующих параметр c элементарной ячейки $\sim 30 \text{ \AA}$. Слои M -типа представлены шестичленными кольцами преимущественно из CaO_6 -октаэдров, T -слои – взаимно изолированными кольцами $[Si_9O_{27}]$ и $[Si_3O_9]$, Z -слои – дискретными ZrO_6 - и/или $Ti(Nb)O_6$ -октаэдрами. В полостях каркаса располагаются крупные катионы и анионы, анионные группы, а также молекулы воды. Упорядочение внекаркасных атомов приводит к структурам, сформированным 24 слоями с удвоением параметра c до $\sim 60 \text{ \AA}$. Такие 24-слойные «мегаэвдиалиты» [Расцветаева, Хомяков, 2003] открыты А.П. Хомяковым в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах на Кольском полуострове. Симметрия «мегаэвдиалитов» такая же, как и у 12-слойных минералов (пр. гр. $R\bar{3}m$, $R3m$, $R3$), а последовательность слоев вдоль $[001]$ описывается как $\dots(ZTMT)(Z^*T^*M^*T^*)\dots$

Из 13 химически и структурно исследованных «мегаэвдиалитов» к настоящему времени утверждены в качестве самостоятельных минеральных видов аллуайвит, лабиринтит, дуалит и расцветаевит, а среди разновидностей структурно изучено несколько гидратированных образцов.

Минералы группы эвдиалита характеризуются ярко выраженными ионообменными свойствами. В частности, расцветаевит $Na_{27}K_8Ca_{12}Fe_3Zr_6Si_{52}O_{144}(OH)_6Cl_2$ неустойчив в водной среде, а при об-

работке в течение суток кипящей дистиллированной водой вокруг зерен появляется тонкая каемка вторичной фазы, являющейся продуктом декатионирования и гидратации исходного образца. Обмен ионов Na^+ на группы H_3O^+ в цеолитных полостях с сохранением структуры расцветаевита объясняет распространенность в Хибинах его гидратных аналогов с периодом $c \sim 60 \text{ \AA}$ [Расцветаева, Хомяков, 2003].

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура гидратированного аналога минерала расцветаевита (условно называемого «гидрорасцветаевитом»), найденного А.П. Хомяковым в ультраагпаитовом пегматите на горе Расвумчорр Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров). Параметры тригональной ячейки $a = 14.2812(2) \text{ \AA}$, $c = 60.533(5) \text{ \AA}$, $V = 10691.54(3) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $R3m$. Структура уточнена до итогового $R = 5.9\%$ в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений с использованием 2068 $|F| > 3\sigma(F)$. Все расчеты выполнены по системе программ AREN [Андрианов, 1987].

«Гидрорасцветаевит» в целом аналогичен другим 24-слойным представителям группы эвдиалита («мегаэвдиалитам»), однако характеризуется повышенным содержанием калия и отличается от других высококальциевых минералов (расцветаевита, давинчиита и андриановита) низким содержанием натрия и щелочноземельных элементов, а также высокой степенью гидратации с внедрением в структуру H_3O -групп, которые частично или полностью замещают крупные катионы.

Для описания кристаллической структуры «мегаэвдиалитов» удобно выделять модули в пределах координаты по z от (-0.083) до 0.083 и от 0.083 до 0.249 так, что псевдоцентры инверсии на уровнях $z = 0$ и 0.1667 находятся в середине каждого модуля (рис. 1). В данной структуре состав позиций каркаса – Zr, Ca и Si – в обоих модулях практически одинаков, а различия касаются особенностей распределения внекаркасных атомов. Основные особенности состава и структуры «гидрорасцветаевита» отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$): $\{[Zr_3Ca_6(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2][Na_{21}^{IV}Mn_{9}^{V}] [Si_{1.79}Ti_{0.21}] [(H_3O)_6Na_6K_3] [(H_3O)_{0.12}][Cl_2(OH)_{2.42}]\} \{[Zr_3(Ca_{5.87}Ce_{0.13})(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2] [Fe^{IV}_3] [Si_{1.94}Nb_{0.06}] [(H_3O)_{4.55}(H_2O)_{1.45}Na_5K_3Sr] [(H_3O)_{0.19}]$

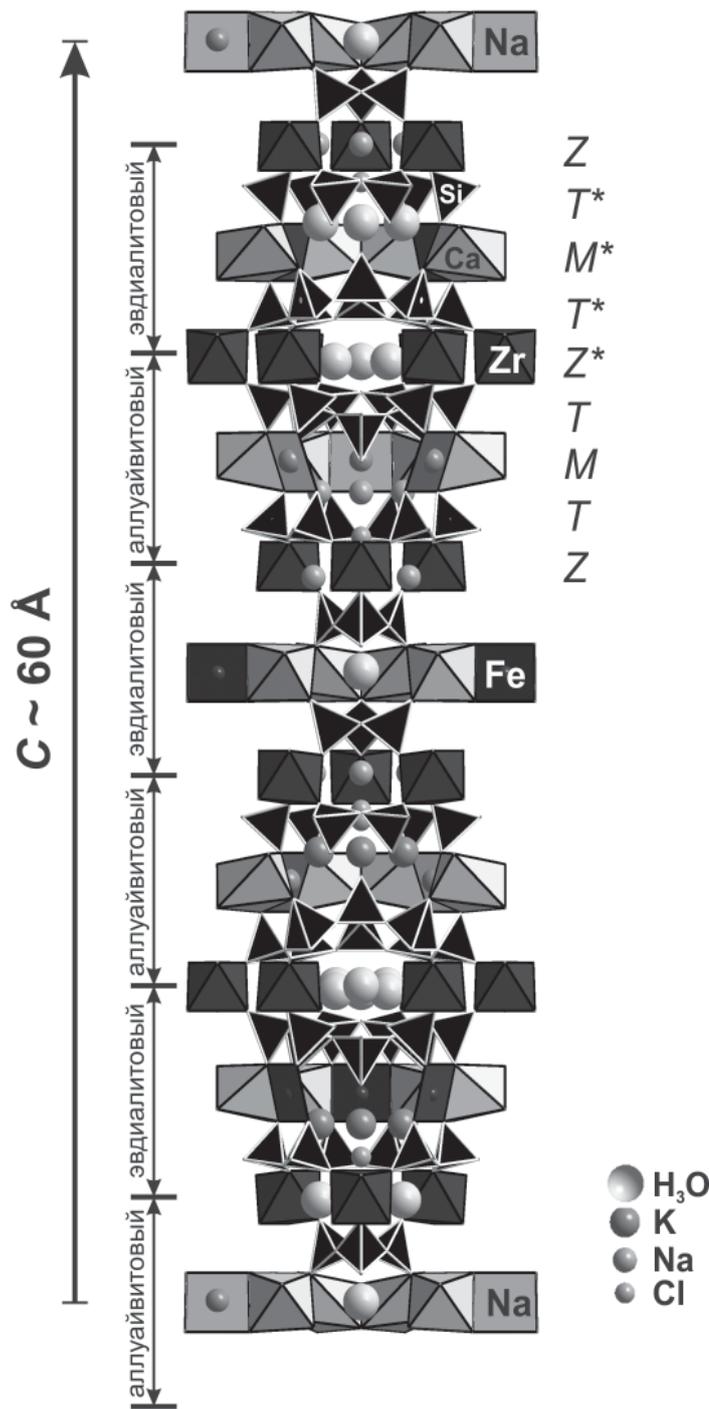


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры «гидрорасцветаевита»

$[Cl_{1.41}(OH)_{2.12}(H_2O)_{0.54}]$, где фигурными скобками выделены составы двух модулей, а квадратными – составы каркасных и внекаркасных позиций.

Об индивидуальности состава и строения модуля можно судить в первую очередь по ключевым $M2$ -позициям в центрах плоских квадратов, образованных параллельными ребрами кальциевых $M1$ -октаэдров соседних шестичленных колец. В минералах группы эвдиалита эта позиция чаще всего занята атомами железа, но в ряде случаев железо

замещается натрием. Впервые такое замещение было отмечено в структуре аллуайвита. В соответствии с этим в структуре «гидрорасцветаевита» один из модулей можно условно назвать «эвдиалитовым», а другой – «аллуайвитовым». В «эвдиалитовом» модуле «гидрорасцветаевита» $M2^*$ -позиция в центре плоского квадрата целиком занята атомами Fe с расстояниями Fe-O = 2.01–2.07 Å. В «аллуайвитовом» модуле аналогичная $M2$ -позиция на 2/3 занята атомами натрия со средними расстояниями Na-O = 2.2 Å. Осевые позиции в «аллуайвитовом» и «эвдиалитовом» модулях статистически заняты атомами Si, Ti и Si, Nb соответственно. Оксоний в структуре «гидрорасцветаевита» замещает щелочные и щелочноземельные катионы полностью или частично в крупных $N1-N5$ -полиэдрах, играя роль моновалентного катиона и компенсируя дефицит положительных зарядов при декатионировании минерала.

Таким образом, при одинаковом составе каркаса модули различаются соотношением и распределением внекаркасных атомов, что явилось причиной удвоения ячейки минерала. Понижение симметрии до ацентричной группы $R3m$ обусловлено, главным образом, упорядочением крупных катионов K, Na, Sr, а также H_3O -групп по позициям, связанным псевдоцентром. «Гидрорасцветаевит» – четвертый после давинчиита $Na_{12}K_3Ca_6Fe_3Zr_3(Si_{26}O_{73}OH)Cl_2$ [Расцветаева, 2007], расцветаевита и андриановита $Na_{12}(K,Sr,Ce)_3Ca_6Mn_3Zr_3Nb(Si_{25}O_{73})(O,H_2O,OH)$ [Расцветаева и др., 2012], содержащий калий в качестве видообразующего элемента - представляет собой существенно декатионированный гидратный аналог расцветаевита [Хомяков и др., 2006]. Генетические связи между минералами сростков находят свое отражение в установленном А.П. Хомяковым [Хомяков и др., 2012] эволюционном ряду: давинчиит → расцветаевит → «гидрорасцветаевит», каждый последующий член которого является продуктом псевдоморфного замещения предыдущего. Эта особенность минералов, по мнению А.П. Хомякова, приводит к заключению о принадлежности второго и третьего членов ряда, т.е. расцветаевита и «гидрорасцветаевита», к особой генетической группе трансформационных минеральных видов [Хомяков, 1990]. К ней относятся минералы, которые в отличие от обычных полигенных минералов, способных кристаллизоваться из расплава или раствора, образуются исключительно путем твердофазных превращений соответствующих протофаз с унаследованием от последних основных особенностей их состава и структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов В.И. AREN-85 – система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, SM-4 и ЕС // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
2. Расцветаева Р.К. Структурная минералогия группы эвдиалита // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50–67.
3. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Кристаллохимия модулярных эвдиалитов // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6 (Приложение). С. 78–90.
4. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. 2012. Нижний Новгород: Издательство ННГУ. 229 с.
5. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука. 1990. 196 с.
6. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Аракчеева А.В. Расцветаевит – новый минерал с модулярной эвдиалитоподобной структурой и кристаллохимическая систематика группы эвдиалита // ЗРМО. 2006. № 1. С. 49–65.
7. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А. Давинчиит – новый K, Na-упорядоченный минерал группы эвдиалита из Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. 2012. № 2. С. 10–21.

УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИРКОНА В ДУНИТЕ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В.М. Рыжков, В.Н. Анфилов

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, ryzhkov_v_m@mail.ru

Определение возраста вещества ультрабазитов является одной из важных проблем геологии. В последние годы выполнен ряд определений абсолютного возраста дунитов U-Pb методом по кристаллам циркона [Малич и др., 2009, 2012; Краснобаев и др., 2011; Аникина и др., 2012]. Результаты этих исследований, оказались достаточно неожиданными. Во-первых, установлено, что цирконы в дунитах являются полихронными и их возраст в одном и том же массиве может варьировать от 140–500 до 2400–2850 млн. лет.

Во-вторых, в трех изученных массивах: Кытлымском и Нижне-Тагильском на Урале и в массиве Кондер в Алданской провинции установлены древние цирконы с возрастом 2,4–2,85 млрд. лет. Эти результаты можно рассматривать как фундаментальный вклад в изучение истории геологического развития Земли, если мы докажем, что цирконы в дунитах не являются ксеногенными и значения возраста цирконов соответствуют реальным событиям, которые имели место в процессе формирования и эволюции вещества дунитов.

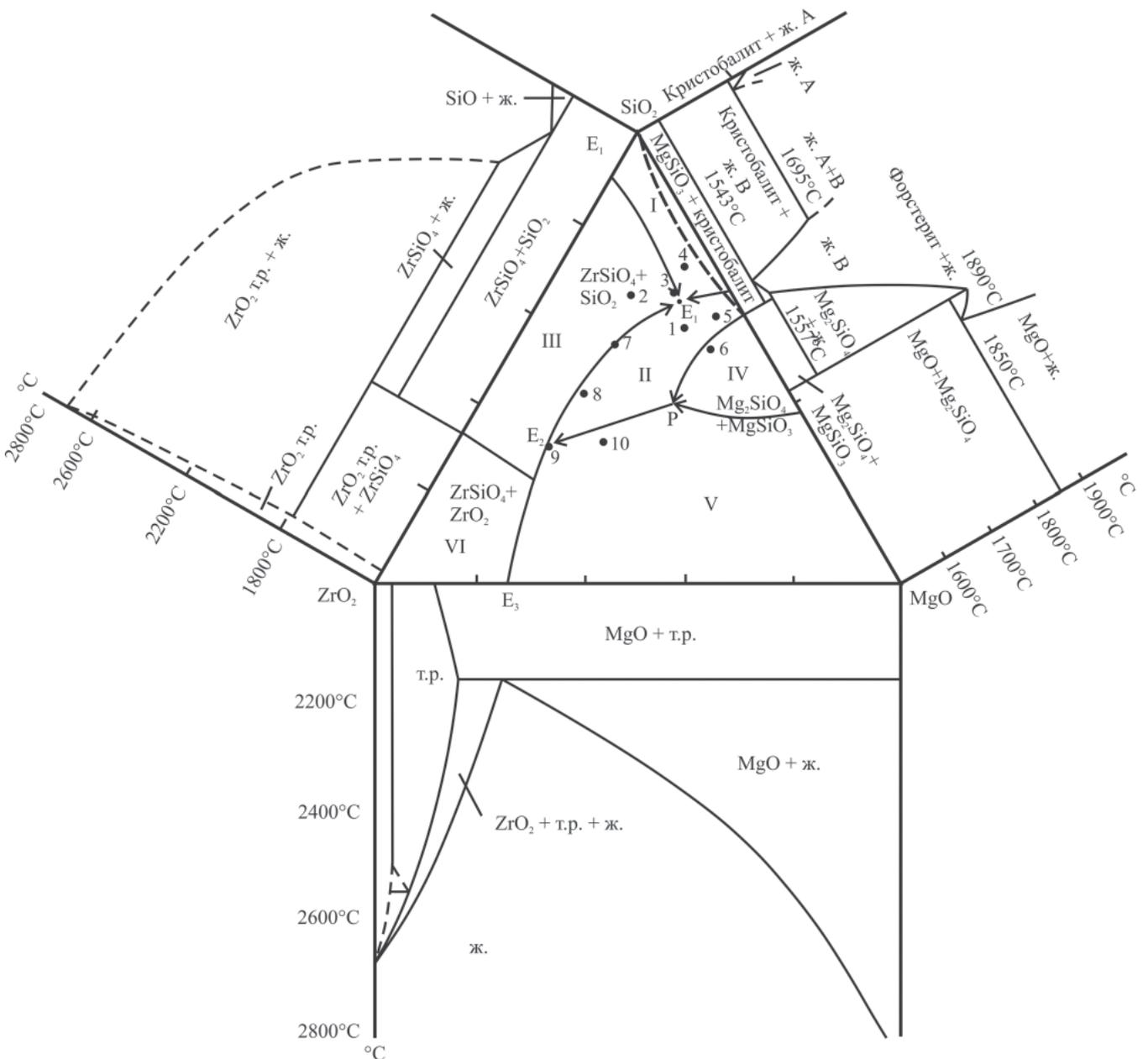
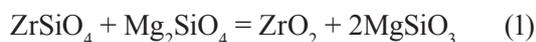


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий в системе MgO – SiO₂ – ZrO₂

Решение этой проблемы, которая во многом определяет корректность возрастных данных, полученных по цирконам дунитов, может быть достигнуто только экспериментальным методом на основе изучения фазовых равновесий в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, которая является базовой для определения области устойчивости циркона в равновесии с оливином и пироксеном [Торопов и др., 1972; Анфилогов и др., 2015].

В справочной литературе приведена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, но ее корректность вызывает большие сомнения. Это явилось основанием для экспериментальной проверки диаграммы $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ и определения реальной области кристаллизации циркона в равновесии с Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 и SiO_2 . Методика опытов описана в работе [Анфилогов и др., 2015]. Полученная нами диаграмма фазовых равновесий приведена на рис. 1.

На диаграмме имеется 6 полей: I – $\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2$; II – $\text{MgSiO}_3 + \text{ZrO}_2$; III – $\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2$; IV – $\text{MgSiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$; V – $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$; VI – $\text{ZrSiO}_4 + \text{ZrO}_2$. Для решения проблемы устойчивости циркона в дуните интерес представляют четыре верхних поля и особенно поля II и IV. В поле II циркон находится в равновесии с пироксеном. По линии, разделяющей поля III и IV циркон устойчив и в присутствии оливина. При увеличении содержания MgO оливин взаимодействует с цирконом с образованием бадделеита:



В точке Р на линии ликвидуса появляется бадделеит, рис. 1.

Наличие на диаграмме поля II решает одну из наиболее важных проблем «цирконологии» дунитов: возможность образования циркона при очень низкой концентрации ZrO_2 в дуните.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникина Е.В., Краснобаев А.А., Русин А.И., Бушарина С.В., Капитонов И.Н., Лохов К.И. Изотопно- геохимические характеристики циркона из дунитов, клинопероксенитов и габбро платиноносного пояса Урала. // Доклады РАН. 2012. № 6. С. 711–715.
2. Анфилогов В.Н., Краснобаев А.А., Рыжков В.М., Кабанова Л.Я., Вализер П.М., Блинов И.А. Устойчивость циркона в дуните при температурах 1400–1550 °С. // ДАН. 2015. Т. 464. № 3. С. 323–327.
3. Краснобаев А.А., Аникина Е.В., Русин А.И. Цирконология дунитов Нижнетагильского массива. // Доклады РАН. Т. 436. № 6. С. 809–813.
4. Малич К.Н., Ефимов А.А., Ронкин Ю.Л. Архейский U-Pb изотопный возраст циркона дунитов Нижне- Тагильского массива (Платиноносный пояс Урала). // Доклады РАН. 2009. Т. 427. № 1. С. 101–105.
5. Малич К.Н., Ефимов А.А., Баданина И.Ю. О возрасте дунитов кондерского массива (Алданская провинция, Россия): первые U-Pb – изотопные данные. // Доклады РАН. 2012. Т. 446. № 3. С. 308–312.
6. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Т. 3. Л.: Наука. 1972. 448 с.

СПЕЦИФИЧНЫЕ КАЛЬЦИТОВЫЕ АГРЕГАТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ С БАКТЕРИАЛЬНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ ПЕЩЕРЫ ШУЛЬГАН-ТАШ

А.С. Рябова¹, Л.Ю. Кузьмина¹, Л.В. Леонова², Ю.С. Симакова³, С.П. Главатских², О.Я. Червяцова⁴

¹Уфимский Институт биологии РАН, г. Уфа, *alenarya@rambler.ru*,

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, *lleonova@yandex.ru*,

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, *yulia5-07@mail.ru*,

⁴ФГБУ Государственный Заповедник Шульган-Таш, д. Иргизлы, Республика Башкортостан, *kittary@yandex.ru*

В карстующихся карбонатных породах непрерывно идёт процесс формирования кальцитовых натечных образований, однако по вопросу генезиса некоторых из них до сих пор нет однозначного ответа. Так, нитевидные агрегаты кальцита (*needle-fibre calcite*, NFC) или мондмилх («лунное молоко») образуются в трещинах и полостях известняков, в пустотах почв на карбонатных почвообразующих породах по всему миру [Cailleau et al., 2009], а *Pool fingers* («бассейновые пальцы») – субаквальные кальцитовые образования, формируются под водой пещерных водоемов. В пещере Шульган-Таш (Капова), одной из крупнейших на Южном Урале (Республика Башкортостан), мондмилх (рис. 1, а, б) в большом количестве образуется на участках со стабильными микроклиматическими параметрами и постоянной 100 %-ой влажностью воздуха [Червяцова, Пахунов, 2013], а «бассейновые пальцы» (рис. 1, в, г) – под урезом воды в слабопроточном подземном водоеме «Дальнее верхнее озеро», где максимальная их длина достигает 1.5 метров.

Механизм отложения кальцитовых натечных образований традиционно считался хемогенным и связывался с проникновением воды в толщу горных пород, попутным обогащением её гумусовыми кислотами из почвенного слоя, растворением карбонатных пород и последующим переотложением вещества. Процесс этот длительный, охватывающий сотни лет. Формирование нитевидных кристаллов кальцита связывают с хемогенным осаждением из пара за счет роста частиц на множественных центрах кристаллизации [Borsato, 2000], путём водно-хемогенного отложения при колеблющихся условиях кристаллизации [Червяцова, Пахунов, 2013]. Согласно биогенной гипотезе, активно обсуждающейся в последнее время, нитевидные кристаллы интерпретируют как кальцификаты гифов грибов или актинобактерий [Cailleau et al., 2009]. Однако остаётся необъяснимой прямолинейная форма нитей кальцита (рис. 1б). У «бассейновых пальцев» при протравливании кислотой наблюдается осевой нитевидный канал,

который связывают с фоссилизацией нитчатых форм железобактерий [Melim et al., 2009]. Известно также, что осаждение карбонатов происходит при участии циано-бактериальных сообществ, вторичных анаэробов (денитрификаторов, сульфатредукторов, метаногенов), аэробов, использующих летучие жирные кислоты (ЛЖК) и аммонификаторов-деструкторов [Заварзин, 2000].

Цель нашей работы – изучение гетеротрофных бактериальных сообществ и чистых культур бактерий, ассоциирующих с минеральными образованиями пещеры Шульган-Таш и оценка их способности осаждать биокарбонаты *in vitro*. Для исследований в качестве биоинокулянтов были взяты минеральные образования пещеры Шульган-Таш: NFC с потолка зала Верхний, *Pool fingers* – из озера, грунт из зала Радужный и маломощная серая лесная почва с поверхности пещерного массива над залом Верхний.

Прежде всего, решался вопрос: будут ли развиваться и отлагать минералы бактериальные сообщества этих геоэкосистем в лабораторных условиях? Для выделения гетеротрофных бактерий использовали питательные среды с белковыми гидролизатами (ГМФ) и органическими кислотами, для отверждения сред использовали агар (15 г/л), pH до 7 доводили добавлением NaOH. В экспериментах использовались следующие составы сред, (г/л): 1) ГМФ (НПЦ Биокомпас) (ферментативный гидролизат мяса 10.0, дрожжевой автолизат 2.0, NaCl 5.0; 2) Gran's [Mason-Williams, 1961] (измененная) яблочная кислота 4.02, CaCl₂ * 2H₂O 3.3, KNO₃ 0.5, Na₂HPO₄ * 12H₂O 0.25; 3) Вариант 3 [Danielli et al., 1983] (измененная) KNO₃ 0.5, Na₂HPO₄ * 12H₂O 0.25, янтарная кислота 3.54, CaCl₂ * 2H₂O 3.3; 4) Среда с ЛЖК [Методы ..., 1991] (измененная) Na-соли кислот (уксусной или масляной) 2.0, (NH₄)₂HPO₄ 0.5, MgSO₄ 2H₂O 0.2, NaCl 0.1, CaCl₂ 2.0; 5) Ван-Дельдена (измененная) лактат Ca 5.0, аспарагин 1.0, MgSO₄ 7H₂O 1.0, K₂HPO₄ 0.5, Fe(NH₄)₃(SO₄)₃ следы; пептонная вода (измененная) пептон 5.0, K₂HPO₄ 1.0, KH₂PO₄ 1.0, MgSO₄ * 7H₂O 0.5, NaCl следы; CaCl₂ 2.

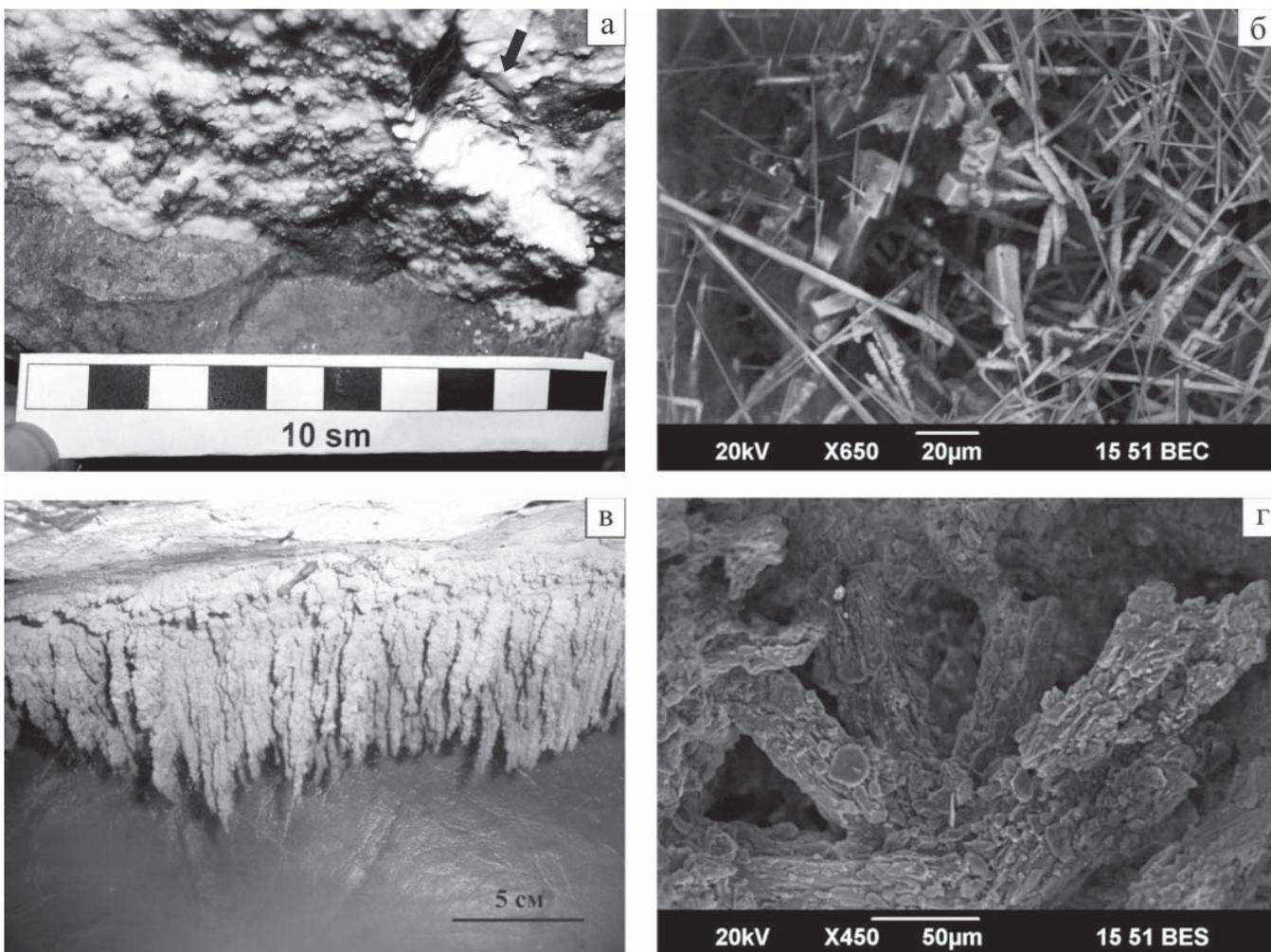


Рис. 1. Фотографии кальцитовых образований пещеры Шульган-Таш, используемые для лабораторных экспериментов: а – Needle-fibre (NFC) или «Мондмилх» (лунное молоко); б – микрофотография (СЭМ) агрегатов нитевидных кристаллов; в – Pool fingers, кальцитовые образования из озера Дальнее; г – микрофотография (СЭМ) агрегатов

Выделение и учет численности микроорганизмов природных образцов выявляли методом последовательных разведений суспензий из образцов и высева на питательные среды в чашках Петри [Методы . . . , 1991], инкубацию посевов производили 21 сутки при температуре + 22 °С, для оценки степени бактериального кристаллообразования чашки со средой просматривали на оптическом микроскопе (Leica DM1000). Количество выросших микроорганизмов подсчитывали и оценивали в численности колониеобразующих единиц на 1 г сухого образца или грунта (КОЕ/г). Минеральные фазы (биоинокулянты и новообразования) изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, JSM-6390LV JEOL, углеродное напыление), энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС, Inca Energy 450), рентген-дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000, излучение – CuK α , Ni фильтр, 30 кВ, 20 мА, интервал сканирования $2\theta = 2-45$ и $55-65^\circ$).

По результатам изучения установлено, что в минеральных образованиях пещеры и почве в большом количестве присутствуют аэробные гетеротрофные

бактерии, использующие в процессе жизнедеятельности кальциевые соли органических кислот, при этом их больше всего в грунте ($4.2 \times 10^6 - 4.0 \times 10^8$ КОЕ/г) и на порядок меньше в минеральных образованиях (мондмилхе – $1.7 \times 10^5 - 1.1 \times 10^7$ КОЕ/г и Pool fingers – $2.3-7.8 \times 10^6$ КОЕ/г). Также установлено, что на средах с органическими кислотами лавинная кристаллизация новообразованных минералов в бактериальном матриксе и вокруг колоний микроорганизмов наблюдается после трехнедельной культивации.

Отмечается предпочтение разных органических кислот тем или иным сообществом. Так, при посеве сообщества Pool fingers на среде с янтарной кислотой у 67 % колоний происходило отложение минеральных фаз, тогда как на яблочной кислоте – только у 30 %. А сообщество почвы предпочитает среду с яблочной кислотой – около 66 % колоний микроорганизмов отлагали минеральные фазы. Бактериальные сообщества NFC на среде с уксусной кислотой в 99 % отлагали кристаллы, а при

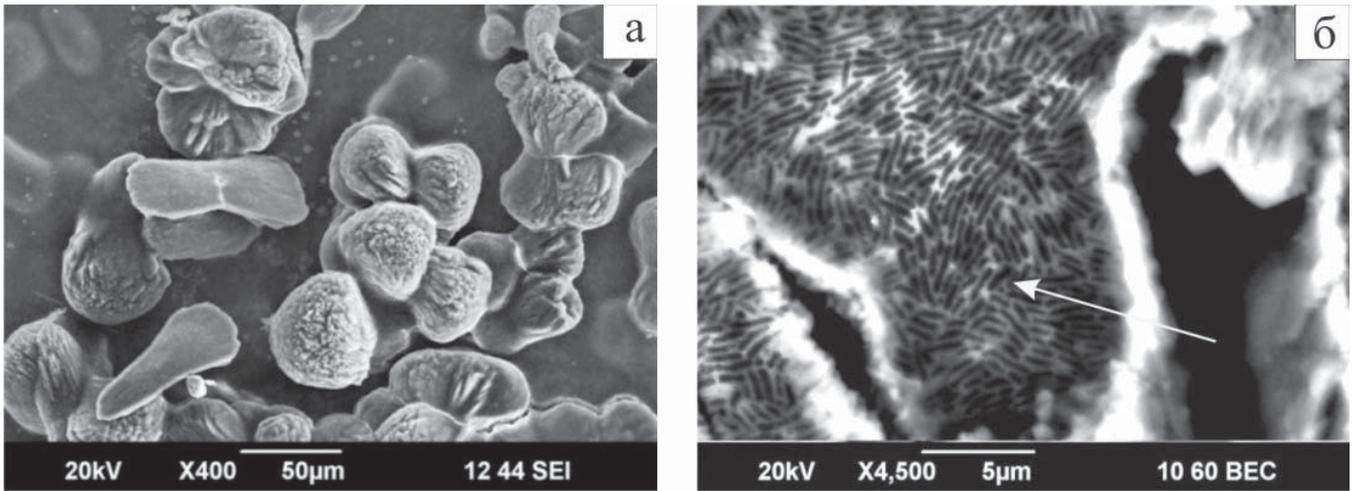


Рис. 2. Новообразованные кристаллы кальцита: а – доминируют расщеплённые кристаллы и агрегаты; б – захороненные в кальцитовых кристаллах фоссилии бактерий

инокуляции почвенных микроорганизмов на той же самой среде кристаллизация шла только у двух колоний из шестидесяти.

Эксперимент 2 решал ряд вопросов: меняется ли pH питательной среды в процессе культивирования бактерий, зависит ли морфология новообразованных минералов от состава питательной среды и видовой принадлежности штаммов; какие минералы карбоната кальция образуются, имеются ли промежуточные фазы. Из широко представленного микробного сообщества Pool fingers ($1.8-4.6 \times 10^6$ КОЕ/г), выросшего на яблочной и янтарной кислотах были отобраны одиннадцать изолятов бактерий – грамположительных и грамотрицательных аэробных и факультативно анаэробных палочек и кокков. Для всех штаммов, культивируемых с янтарной кислотой, по результа-

там измерения pH среды на 21 сутки установлено её защелачивание до 9. А данные рентген-дифрактометрического анализа показали, что новообразования (рис. 2, а, б) всех 11 изолятов представлены кальцитом без промежуточных фаз, причем кристаллизация шла даже в процессе съёмки (рис. 3). В среде, включающей $MgSO_4$ (0.5 г/л), сформировались агрегаты низкомагнезиального кальцита. Рассчитанные для него параметры элементарной ячейки: $a = 4.9808 \text{ \AA}$, $c = 17.0295 \text{ \AA}$, $V = 365.8806 \text{ \AA}^3$ хорошо согласуются с литературными данными, полученными для биогенных магнезиальных кальцитов с невысоким содержанием Mg [Bischoff et al., 1983; Paquette et al., 1990].

Итак, результаты экспериментов свидетельствуют, что бактериальные сообщества из пещерных образований в большей степени, чем почвенные, способны вызывать осаждение карбонатов кальция. Образование кристаллических фаз карбонатов кальция происходит благодаря бактериальному изменению pH окружающей среды, только в аэробных условиях, даже при низких концентрациях источника кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заварзин Г.А. Микробный геохимический цикл кальция // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 5–22.
2. Методы почвенной микробиологии и биохимии / под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Из-во МГУ, 1991. 304 с.
3. Червяцова О.Я., Пахунов А.С. Нитевидные микрокристаллы кальцита и их роль в формировании спелеотем в различных гипергенных условиях (на примере пещеры Шульган-Таш, Южный Урал) // Спелеология и карстология. Симферополь. 2013. № 11. С. 5–20.

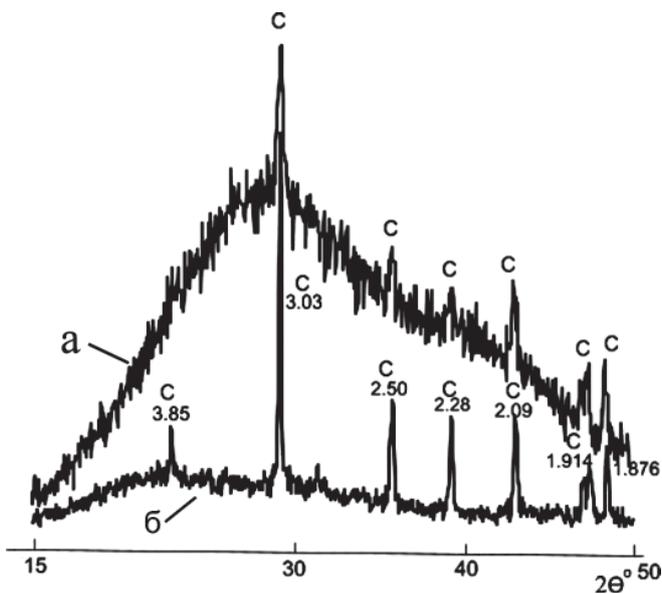


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы проб бактериальных кальцитов: а – гелеобразное состояние, б – после высыхания. С – кальцит. Межплоскостные расстояния приведены в \AA

4. Bischoff W.D., Bishop F.C., Mackenzie F.T. Biogenically produced magnesian calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties comparison with synthetic phases // *American mineralogist*. 1983. V. 68, № 11–12. P. 1183–1188.
5. Borsato A. et al. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps // *J. Sedimentary Research*. 2000. T. 70. № 5. C. 1171–1182.
6. Cailleau G., Verrecchia E.P., Braissant O., Emmanue L. The biogenic origin of needle fibre calcite // *Sedimentology*. 2009. 56, P. 1858–1875 (doi: 10.1111/j.1365-3091.2009.01060.x).
7. Danielli H.M.C., Edington M.A. Bacterial Calcification in Limestone caves // *Geomicrobiology J*. 1983. V. 3. № 1. P. 1–15.
8. Mason-Williams M.A. Microorganisms in relation to food and energy sources in caves. // *Proceedings of the British Speleological Association*. 1966. V. 4. P. 69–74.
9. 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. V. 9. №. 9. P. 907–917.
10. Paquette J., Reeder R.J. Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals // *American mineralogist*. 1990. V. 75. № 9–10. P. 1151–1158.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$

О.Ю. Сапрыкина^{1,2}, С.К. Филатов^{1,2}, Р.С. Бубнова^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, sarykina.olga@mail.ru

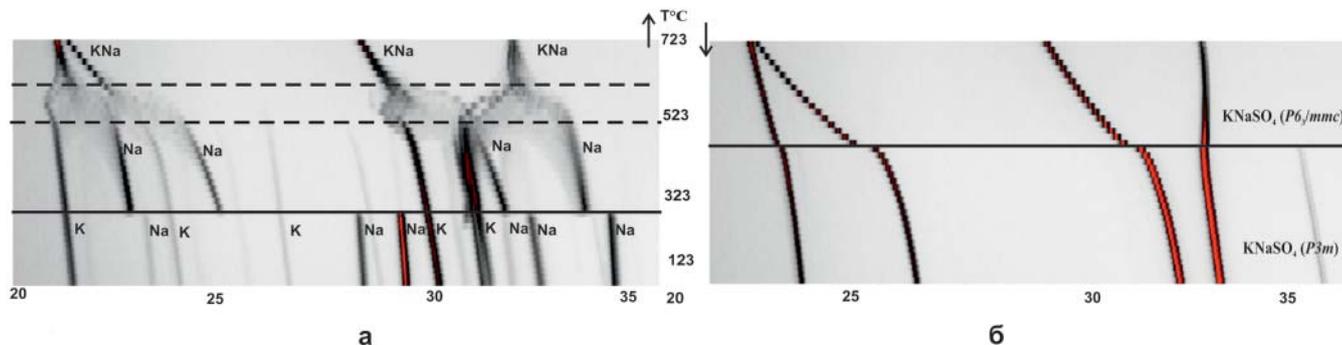


Рис. 1. Фрагмент дифракционной картины $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ вид сверху: а) нагревание, б) охлаждение

Сульфаты натрия и калия имеют широкое применение при изготовлении различных материалов, в частности, стекол. В системе $Na_2SO_4 - K_2SO_4$ известно 10 соединений (в том числе три минерала: тенардит (Na_2SO_4), арканит (K_2SO_4) и афтиталит ($K_3Na(SO_4)_2$), а также описано несколько фазовых переходов [Филатов, 1990], происходящих с изменением температуры, химического состава, они обусловлены процессами разупорядочивания. Наиболее перспективным путем изучения природы таких превращений является терморентгенографическое исследование.

Для изучения термических фазовых превращений и расширения $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ использовали механическую смесь сульфатов натрия и калия.

Смесь $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 = 1:1$ была исследована методом терморентгенографии при нагревании до $800^\circ C$ и последующем охлаждении до $20^\circ C$. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($CuK\alpha$, 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tex Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: $20-800^\circ C$, шаг $20^\circ C$, средняя скорость нагревания $50^\circ C/ч$, $2\theta = 5-80^\circ$. Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе ТТТ [Бубнова и др., 2013].

При комнатной температуре образец содержал механическую смесь K_2SO_4 ($Pm\bar{c}n$) и Na_2SO_4 ($Fddd$). При нагревании происходили разнообразные фазовые переходы (рис. 1, а) – известный обратимый полиморфный переход Na_2SO_4 ($Pbnm \leftrightarrow Fddd$), происходит при температуре $240^\circ C$. В интервале температур $570-620^\circ C$ одновременно идут два процесса – гомогенизация Na_2SO_4 и K_2SO_4 , а также полиморфный переход $P6_3/mmc \leftrightarrow Pm\bar{c}n$. При высоких температурах образец имеет состав $KNaSO_4$ ($P6_3/mmc$) – афтиталит.

При охлаждении образца (рис. 1, б) при $480^\circ C$, происходит полиморфный переход $KNaSO_4$ ($P6_3/mmc \leftrightarrow P3m$). Коэффициенты термического расширения: $\alpha_a = 30$, $\alpha_b = 27$, $\alpha_c = 20$, $\alpha_v = 100$ ($\times 10^{-6}^\circ C^{-1}$) для ромбической фазы и $\alpha_a = 26$, $\alpha_c = 250$, $\alpha_v = 300$ ($\times 10^{-6}^\circ C^{-1}$) для гексагональной.

Рентгенографические эксперименты осуществлялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
2. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. 1990.

БУРНОНИТ (CuPbSbS_3) В КЛАСТОГЕННЫХ РУДАХ САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Н.П. Сафина^{1,2}, Н. Аюпова^{1,2}, И. Блинов¹

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, safina@ilmeny.ac.ru

²Филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Миассе

Бурнонит – типичный аксессуарный минерал массивных, вкрапленных и полосчатых руд колчеданных месторождений Рудного Алтая, Аппалачей, Иберийского пояса, Норвегии, Швеции, Австралии и Японии. Он наиболее часто встречается в галенит-сфалерит-халькопиритовых рудах в ассоциации с сульфосолями меди, свинца или сурьмы.

Достоверные сведения в литературе о нахождении бурнонита в колчеданных рудах Урала неизвестны. Отмечается лишь присутствие минерала в полиметаллических рудах Саурейского стратиформного месторождения на Полярном Урале [Контарь, 2013]. Авторами проведено минералогическое изучение кластогенных руд Сафьяновского медно-колчеданного месторождения, в которых был установлен бурнонит в ассоциации с энаргитом, сфалеритом и ковеллином. Находки сурьмяных сульфосолей в зонах субмаринного гипергенеза на флангах колчеданных месторождений Урала до сих пор неизвестны. Исследования проводились на микроскопе Olympus BX51 (ИМин УрО РАН, г. Миасс) и электронном микроскопе VEGA3 TESCAN с энергодисперсионной приставкой (ИМин, аналитик И.А. Блинов).

Сафьяновское месторождение расположено в Восточной зоне Среднего Урала в Режевском рудном районе (Свердловская область). Рудовмещающая толща месторождения (мощностью до 500 м) эйфельского возраста представлена дацитами, риолитами, их лавокластитами и ксенолавокластитами с просями черных сланцев, тефротурбидитов, сульфидных турбидитов и их диагенитов [Язева и др., 1991; Масленников, 2006]. Рудная залежь месторождения реконструирована как разрушенный сульфидный холм, состоящий из сросшихся линз, которые сопровождаются рудокластическими потоками в южном и северном направлениях [Масленников, 2006]. Образцы для исследований были отобраны в карьере на северном фланге сульфидной залежи. Рудокластические толщи, мощностью до 2 м, представлены пиритовыми брекчиями с жилами теннантит-тетраэдритового состава, ритмично-слоистыми пиритовыми алевро-песчаниками и кремнисто-углеродистыми пелитолитами, чередующимися с сульфидными слоями и барит-кремнистыми породами.

Исследованные образцы обломочных руд представляют собой чередование пиритовых и сфалерит-пиритовых слоев мощностью от 10 до 0.3 см с нечеткими извилистыми границами, слабым проявлением градиционной сортировки сульфидных минералов, незначительным содержанием нерудной составляющей (до 5 % от объема слоя). В процессе изучения аншлифов было установлено преобладание в составе слоев пирита (раннедиагенетические фрамбоиды, позднедиагенетические конкреции и кристаллы), псевдоморфного халькопирита и сдвойникового сфалерита. Второстепенные бурнонит, энаргит, теннантит и ковеллин находятся примерно в равных количествах; аксессуарные галенит, англезит, рутил и иллит, отмечаются в виде редких включений в пирите. Бурнонит пространственно тяготеет к подошве тонкообломочных сульфидных слоев мощностью до 1 см. В отраженном свете он имеет серо-голубоватый оттенок и очень похож на теннантит. Двухотражение и анизотропия – свойства характерные для бурнонита, проявлены слабо. В большинстве случаев пластинки минерала в пределах агрегатов, ориентированы параллельно друг к другу, реже отмечается их радиально-лучистое строение. Наряду с этим, некоторые зерна отличаются изогнутым строением пластинок.

Характер выделений бурнонита – ксеноморфные зерна (20–50 мкм) на контакте кристаллов пирита и цементирующего его сфалерита, где бурнонит замещает сдвойникованные зерна сфалерита, и реликтовые мельчайшие включения (до 3 мкм) в ассоциации с энаргитом и ковеллином. В тех участках аншлифа, где бурнонит в большей степени замещен энаргитом и ковеллином, отмечается концентрирование галенита и англезита. Мелкие (до 10 мкм) выделения галенита и англезита располагаются цепочками по границам кристаллов пирита и сростков сфалерит-энаргит-ковеллинового состава.

Состав бурнонита очень близок к теоретическому, характеризуясь присутствием обычных для этого минерала примесей цинка и железа ($\text{Cu}_{1.00-1.05}\text{Sb}_{0.95-1.05}\text{Pb}_{0.99-1.14}\text{Zn}_{0.00-0.05}\text{Fe}_{0.02-0.16}\text{S}_{3.00}$). Проявлена неоднородность состава бурнонита по содержанию железа, варьирующего от 0.27 до 1.55 мас. %, что может быть связано с различным содержанием

элемента в отдельных пластинках минерала. В некоторых анализах отмечается снижение концентраций железа (0.56–0.43 мас. %), при увеличении цинка (0.49–0.93 мас. %).

Изучение состава сосуществующего с бурнонитом энаргита показывает свои особенности: содержание сурьмы является незначительным (0.29 мас. %), вплоть до полного отсутствия (порог обнаружения анализа 0.15–0.20 мас. %), что связано с расходом элемента на формирование бурнонита. В одном из анализов установлена примесь серебра (до 0.15 мас. %). Сходная ассоциация минералов (за исключением бурнонита) ранее была установлена в тонкообломочных рудах южного фланга Сафьяновского месторождения, ассоциирующих с углеродистыми отложениями [Сафина, Масленников, 2009]. Было установлено неоднородное строение энаргита: более сурьмянистые участки (люцит) сменяются мышьяковистыми (собственно энаргит) участками. В энаргите пиритовых брекчий месторождения, ассоциирующих с изученными образцами рудокластитов, содержание сурьмы варьирует от 2 до 7 мас. %.

Согласно модели субмаринного гипергенеза сульфидно-углеродистых обломочных руд Сафьяновского месторождения наиболее распространена следующая последовательность минералообразования: обломки пирита, сфалерита, халькопирита – новообразованный пирит (фрамбоиды, конкреции и кристаллы), псевдоморфный халькопирит и сфалерит – новообразованный теннантит, энаргит, галенит, барит, кварц [Сафина, Масленников, 2008]. Степень преобразования зависит от мощности сульфидного слоя, а значит и от гранулометрии обломочного материала, и чем тоньше слой, тем выше степень протекания процесса. В изучаемых слоистых рудах с мощностью слоев до 1 см количество новообразованного пирита и сфалерита выше, чем в более мощных (до 10 см), где сохранились обломки пирита и сфалерита, псевдоморфный халькопирит и теннантит. В тонких слоях растворение обломков колломорфного пирита, богатого элементами-примесями, и в частности, As, Sb, Cu, Zn, Ba и Pb, приводило к образованию бурнонита, энаргита, теннантита, галенита и барита. Источником как сурьмы, так и свинца для формирования бурнонита могли также служить обломки пирит-марказит-сфалерит-халькопиритовых, пирит-халькопиритовых палеогидротермальных труб «черных курильщиков» с рассеянной галенит-тетраэдритовой минерализацией [Масленникова, Масленников, 2007].

Микроскопические наблюдения позволяют считать бурнонит наиболее ранним и неустойчивым

аксессуарным минералом в тонкообломочных слоях, который развивается по агрегатам сфалерита. Деформации, проявленные в отдельных зернах бурнонита – результат уплотнения осадка на стадии начального катагенеза при температурах менее 200 °С [Япаскурт, 2008]. Концентрация бурнонита происходила на границе смены восстановительных условий (формирование фрамбоидов, конкреций и кристаллов пирита, сфалерита) окислительными с появлением сосуществующих с бурнонитом энаргита и ковеллина. Замещение бурнонита ковеллином приводило к образованию англезита и галенита в условиях нарастания окислительного потенциала среды минералообразования при снижении роли активной серы, содержании железа и возрастании – кислорода. Также в пользу этого свидетельствует приуроченность выделений галенита и англезита к участкам с реликтовой вкрапленностью бурнонита в сфалерит-энаргит-ковеллиновой матрице. На конечной стадии преобразования слоев, предположительно в условиях катагенеза, происходило формирование гидрослюды с примесью титана (0.65–1.3 мас. %) и бария (4–6 мас. %), а также рутила. Присутствие слабо окристаллизованной гидро-слюды (иллита) и рутила известно в углеродсодержащих алевропелитах Сафьяновского месторождения, преобразованных в условиях среднего катагенеза [Ярославцева и др., 2012].

Таким образом, ковеллин-бурнонит-энаргит-сфалеритовая минеральная ассоциация в кластогенных рудах Сафьяновского месторождения способствует исследованию эволюции минерального состава колчеданных руд в процессе их придонного разрушения, переотложения и литификации.

Работы проводились в рамках государственной темы ГР 01201350139 лаборатории минералогии рудогенеза ИМин УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Контарь Е.С. Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале (геологические условия размещения, история формирования, перспективы). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2013. 199 с.
2. Масленников В.В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.
3. Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 317 с.

4. Мурзин В.В., Варламов Д.А., Ярославцева Н.С., Молошаг В.П. Минералогия и строение барит-сульфидных жил Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Уральский минералогический сборник № 17. Научное издание. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2010. С. 12–19.
5. Сафина Н.П., Масленников В.В. Последовательность минералообразования в кластогенных рудах Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Зап. РМО. 2008. Ч. СXXXVII, № 4. С. 89–103.
6. Сафина Н.П., Масленников В.В. Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское (Урал). Миасс: УрО РАН, 2009. 260 с.
7. Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского колчеданного месторождения в среднеуральском шарьяже // Геология рудн. месторождений, 1991. Т. 33, № 4. С. 47–58.
8. Япаскurt О.В. Стадиальный анализ осадочного процесса // Литосфера. 2008. № 4. С. 364–377.
9. Ярославцева Н.С., Масленников В.В., Сафина Н.П., Лешев Н.В., Сорока Е.И. Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Литосфера, 2012. № 2. С. 106–125.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИРРОТИНА ПРИ КАТИОННОМ И АНИОННОМ ЗАМЕЩЕНИИ

Н.В. Селезнева¹, П.Н.Г. Ибрагим¹, А.Ф. Губкин², В.А. Казанцев², Н.В. Баранов^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕН, г. Екатеринбург,

²Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, hope_s@mail.ru

Среди соединений типа M_7X_8 (M – Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni; X – S, Se, Te) наибольшее число работ посвящено исследованию соединения Fe_7S_8 (пирротина) на синтезированных поликристаллических и монокристаллических образцах, а также на образцах природного происхождения [Powell, 2004; Wang, 2005; Takayama, 2006]. В соединениях M_7X_8 полностью заполненные слои халькогена с гексагональной упаковкой чередуются со слоями металла, в которых присутствуют вакансии. Упорядочение вакансий в катионных слоях приводит к формированию сверхструктур с учетверенным или утроенным периодом по сравнению с ячейкой $NiAs$ в направлении перпендикулярном слоям. Исследование влияния замещения железа, в частности, в соединении Fe_7Se_8 атомами переходных металлов показало, что содержание от 3 до 10 ат. % атомов Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni может приводить к сильным изменениям магнитных свойств. Замещение железа титаном или ванадием до 10 ат. % вызывает значительное понижение эффективного магнитного момента в отличие от хрома или марганца, замещение которыми оказывает слабое влияние на магнитные свойства соединения [Terzieff, 1982; Sato, 1990]. Заметное уменьшение эффективного магнитного момента наблюдалось в образцах, содержащих до 10 ат. % кобальта или никеля. Замещение железа атомами кобальта или ванадия $Fe_{7-y}M_yX_8$ ($X = S, Se$) может осуществляться во всем интервале концентраций до $y = 7$. Замещение атомами титана является ограниченным концентрацией $y = 4$ для сульфидов и $y = 3$ для селенидов [Ibrahim, 2014]. В отличие от исходного соединения Fe_7S_8 , магнитный и структурный фазовый переходы в соединениях, содержащих титан, происходят при разных температурах, и магнитные превращения являются фазовыми переходами второго рода [Vaganov, 2015]. В литературе отсутствуют систематические исследования влияния замещения атомов железа в соединениях Fe_7M_8 другими 3d элементами в широкой области концентраций, а также замещения селена теллуром на кристаллическую структуру, формирование сверхструктур, распределение вакансий и физические свойства материалов со структурой типа пирротина.

Целью настоящего исследования является установление роли замещающих атомов 3d металлов и атомов халькогенов разного сорта в изменениях кристаллической структуры, физических свойств и фазовых превращений в слоистых халькогенидах переходных металлов типа M_7X_8 .

Поликристаллические образцы систем $Fe_{7-y}M_yX_{8-x}$ ($M = Ti, V, Co$; $X = S, Se, Te$; $y = 0-7$ с шагом 0.5; $x = 0-7$ с шагом 0.1) были получены методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов нагревали постепенно с выдержкой 1 день при температурах 200 °C, 400 °C и 600 °C до 950 °C, затем отжигали при этой температуре в течение 2 недель. Гомогенизационный отжиг проводился при $T = 800$ °C в течение одной недели с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu- α —излучение). Нейтронографические исследования выполнены в Институте Пауля Шеррера (Швейцария) на дифрактометре высокого разрешения HRPT на разных длинах волн $\lambda = 1.15$ Å и $\lambda = 2.46$ Å. Уточнения кристаллических и магнитных структур проведены методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-XL-5 и установки PPMS (Quantum Design, США) в температурном интервале 2–350 K и в магнитных полях до 90 kOe. Зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) от температуры измеряли на кварцевом dilatометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме «нагрев/охлаждение» с постоянной скоростью 2 K/мин в атмосфере гелия (давление $P = 55-70$ kPa).

В работе установлено, что в системах $Fe_{7-y}M_yX_8$ ($X = S, Se$) при замещении атомов железа на атомы ванадия или титана наблюдается уменьшение параметра решетки в базисной плоскости с одновременным ростом параметра решетки c_0 , при этом происходит снижение температуры магнитного перехода. Замещение кобальтом приводит к обратному эффекту: сильному сжатию межслоевого пространства (умень-

шению параметра c_0) с почти неизменным расстоянием внутри слоев (слабое увеличение параметра a_0). Из магнитных данных видно, что температура Нееля образцов с ванадием $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$ выше температуры Нееля образцов с титаном $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ при тех же значениях y . Такое различие очевидно связано с тем, что атомы ванадия обладают собственным магнитным моментом в отличие от титана в системе. Подтверждением этому служат данные, полученные нами из измерений магнитной восприимчивости в области высоких температур. Например, величина эффективного момента в расчете на формульную единицу для образца Fe_6VS_8 составляет $\mu_{\text{eff}} = 13.6 \mu_B$, а для состава Fe_6TiS_8 $\mu_{\text{eff}} = 12.7 \mu_B$. С помощью дифракции нейтронов установлено, что замещение железа в соседних катионных слоях в структуре пирротина атомами титана и кобальта происходит неравномерно. При этом в случае замещения железа титаном различие в заселенности слоев с вакансиями и полностью заполненных слоев катионами разного сорта более выражено, чем при замещении кобальтом. Впервые получены данные, свидетельствующие о более высокой степени разделения катионов разного сорта по соседним слоям при замещении в сульфидах $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ по сравнению с селенидами $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$, что может быть связано с различием в степени локализации 3d электронных состояний из-за разницы в межатомных расстояниях. Показано, что как кобальт, так и титан при замещении атомов Fe в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа, так как обладают близким к нулю магнитным моментом.

Исследования теплового расширения показали, что во всех замещенных образцах наблюдаются структурные переходы от различного типа сверхструктур с упорядочением вакансий к структуре типа IC без упорядочения вакансий. Показано, что на тепловое расширение образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ сильное влияние оказывает магнитоупругое взаимодействие. Установлено, что критическая температура структурного перехода увеличивается, а величина коэффициента линейного теплового расширения в упорядоченной области (при 500 К) уменьшается с ростом содержания замещающего элемента. Такое поведение может быть связано с увеличением энергии связи и жесткости решетки при замещении.

Как было установлено ранее [Ericsson, 1997], замещение по анионной подрешетке в системе $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_8$ приводит к разупорядочению вакансий и образованию слоистой структуры типа IC. Наши измерения теплового расширения образца $\text{Fe}_7(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_8$ также не выявили структурный переход, что согла-

суется с предположением об отсутствии дальнего порядка в расположении вакансий в катионных слоях. Беспорядок в катионных слоях проявляется также в компенсации намагниченностей магнитных подрешеток и, как следствие, в малой результирующей намагниченности соединения. Впервые синтезированы образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ с замещением селена теллуром. Как оказалось, рост концентрации теллура выше $x = 0.1$ приводит к появлению второй фазы с тетрагональной структурой типа PbO. В системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ выявлено резкое падение результирующей намагниченности, как и в случае замещения серы селеном. Наличие новой тетрагональной фазы типа $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ при $x \geq 0.2$ подтверждено результатами измерения электрического сопротивления, согласно которым эта фаза является сверхпроводящей с критической температурой начала перехода около 15 К. Обнаружено, что присутствие второй фазы в образцах оказывает сильное влияние на поведение теплового расширения. В образце $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2})_8$ при нагревании наблюдалось уменьшение линейных размеров в области температур 660–770 К. Принимая во внимание фазовую диаграмму Fe-Se, такое поведение теплового расширения при нагревании можно объяснить превращением тетрагональной фазы типа FeSe, имеющей меньшую плотность, в более плотную фазу типа NiAs. Показано, что замещение селена теллуром в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ до концентрации $x = 0.5$ не приводит к появлению новых фаз. Все соединения обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs и проявляют парамагнитное поведение. Обнаружено, что в отличие от парамагнетизма Паули в исходном соединении Co_7Se_8 замещение селена теллуром приводит к появлению Кюри-Вейсовского вклада в парамагнитную восприимчивость, что, возможно, обусловлено появлением локализованного магнитного момента на атомах кобальта из-за расширения кристаллической решетки, вызванного замещением.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-02-00364) и Минобрнауки (проект № 2582).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Kazantsev V.A., Volegov A.S., Shishkin D.A. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ // *Physica B: Condensed Matter*. 2014. Vol.449. P. 229–235.

2. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($X = \text{S}, \text{Se}; M = \text{Ti}, \text{Co}$) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Vol. 27. P. 286003 (12pp).
3. Ericsson T., Amcoff O., Nordblad P. Superstructure formation and magnetism of synthetic selenian pyrrhotites of $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$ $y \leq 1$ composition // *European Journal of Mineralogy*. 1997. V. 9. P. 1131–1146.
4. Powell A.V., Vaqueiro P., Knight K.S., Chapon L.C., Sanchez R.D. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 : a powder neutron-diffraction study // *Phys. Rev. Serie 3.B - Condensed Matter* 70. 2004. P. 014415-1 - 014415-12.
5. Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T. Magnetic phase diagram of $(\text{Fe},\text{Co})_7\text{S}_8$ and $(\text{Mn},\text{Ti})\text{Sb}$ // *J. Magn. Magn. Mat.* 90&91. 1990. P. 179–180.
6. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S // *Appl. Phys. Lett.* 88. 2006. P. 012512.
7. Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe_7Se_8 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1982. Vol. 43. P. 305–309.
8. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transitions*. Vol. 78. N. 7–8, 2005, P. 547–567.

КАМЧАТСКИЙ АЛМАЗНЫЙ ФЕНОМЕН В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ НЕКИМБЕРЛИТОВОЙ АЛМАЗОНОСНОСТИ

В.И. Силаев¹, Г.А. Карпов², Е.А. Васильев³, В.И. Ракин¹, А.Е. Сухарев¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, silaev@geo.komisc.ru

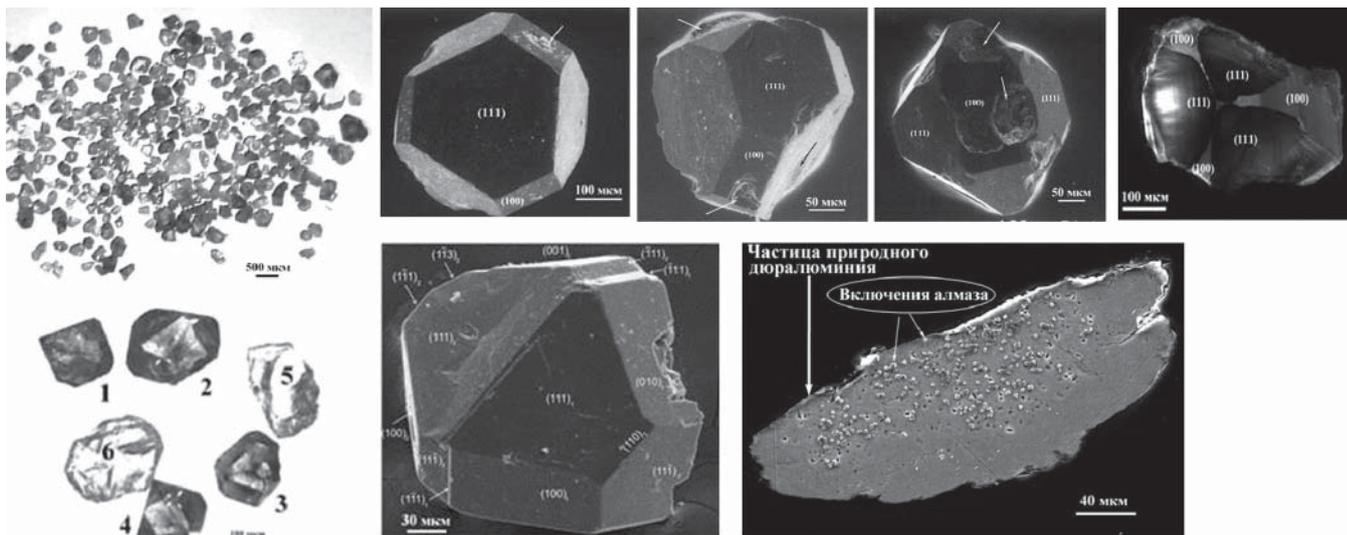
²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, karpov@kscnet.ru

³Горный университет, г. Санкт-Петербург, symphy12@mail.ru

После открытия трубок алмазоносных кимберлитов и лампроитов в Южной Африке, СССР (России) и Западной Австралии в сознании геологов укоренилось мнение о трубочных кимберлитах-лампроитах как о единственном варианте существенно продуктивных на алмазы коренных горных пород. Примерно со середины 1960 гг. это мнение оформилось в так называемое «правило Клиффорда», согласно которому промышленные алмазоносные месторождения могли формироваться в ходе геологической истории только в пределах кратонов архей-раннепротерозойской консолидации (соответственно архонов и протонов). Тем не менее, уже с самого начала XX века непрерывно накапливались данные о существовании в природе эндогенных, но некимберлитовых проявлений алмазов, приуроченных к ультрабазитовым и базитовым магматитам, карбонатитам, эцлогит-ультрабазитовым комплексам, образовавшимся в условиях островных дуг, аккреционных орогенов, присубдукционных УНР-метаморфитов [1, 2, 4, 5, 7–13]. Общим геологическим признаком всех этих проявлений служит внекратонная их геологическая ситуация, что делает такие алмазопоявления как бы запрещенными к более или менее масштабной алмазоносности. Действительно, известные до последнего времени проявления алмазов в некимберлитовых магматических породах были далеко несопоставимыми по продуктивности с кратонными кимберлит-лампроитовыми месторождениями. Не исключено, что открытие на Камчатке алмазов в продуктах кайнозойского вулканизма и в сопряженных с вулканами полях флюидизитов может коренным образом изменить отношение к некимберлитовой алмазоносности.

Трещинное Толбачинское извержение имени 50-летия ИВиС ДВО РАН (27.12.2012–9.10.2013). Алмазы были обнаружены Л. П. Аникиным (6) в порах пузыристых андезибазальтов в виде изометричных, большей частью зеленовато-желтоватых монокристаллов кубоктаэдрического габитуса с примерно равновеликим развитием граней (111) и (100). В качестве дополнительных незначительно развитых выступают грани ромбододекаэдра (110), тетрагонтриоктаэдра (131) и тригонтриоктаэдра (332).

На многих гранях отмечаются пирамидальные ямки травления размером 1–5 мкм, возникающие на местах выхода дислокаций. Более существенного растворения толбачинские алмазы не претерпели. В режиме катодолюминесценции в толбачинских кристаллах выявляется четкая секториальная неоднородность, обусловленная комбинацией пирамид нарастания граней октаэдра и куба. Внутри кристаллов выявляются октаэдрические зародыши. Раннее появление кубических граней и устойчивый кубооктаэдрический габитус свидетельствуют о кристаллизации толбачинских алмазов в условиях более низких температур (1800–2000 °С), чем температуры кристаллизации кимберлитовых алмазов (2200–2500 °С). Часть исследованных зерен представляет собой двойниковые сростки по плоскости (111) первого субиндивида. Угловое несогласие при двойниковании не превышало 1°. Фазовая диагностика толбачинских алмазов осуществлена рентгеновским и раман-спектроскопическим методами. Полученные фоторентгенограммы свидетельствуют о микроблочности и текстурированности алмазной фазы. Вычисленный по рентгенограмме параметр э. я. составил 0.3556 (3) нм. В раман-спектре проявилась единственная сильная линия при 1332 см⁻¹ с $\Delta_{1/2}$ (FWHM) = 5–7 см⁻¹, отвечающая алмазу. Толбачинские алмазы характеризуются очень слабой люминесценцией, в спектрах ИК поглощения в однофононной области зарегистрированы две линии при 1345 и 1130 см⁻¹, отвечающие структурным С-дефектам. Часть таких дефектов находится в положительном зарядовом состоянии N⁺. Концентрация структурного азота оценивается в 150–500 ppm. Методом ЛА ИСП-МС в толбачинских алмазах обнаружено до 50 микроэлементов, которые по характеру распределения можно подразделить на две группы: 1) более или менее равномерно распределенные – Na, Mg, Al, Cr, **Mn (1129 ± 1070 ppm), Ni (86 ± 69 ppm), Fe (50 ± 49 ppm)**, Co, Cu, Zn, Sr, Zr, Nb, Cd, Sb, Tb, Ta, W, Re, Pb; 2) характеризующиеся значительным разбросом концентраций – Ca, Sc, Ti, V, Rb, Y, Mo, Ag, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sn, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Bi, Th, U. В целом ассоциация микроэлементов



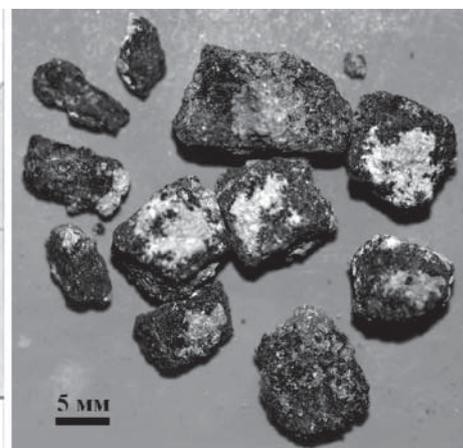
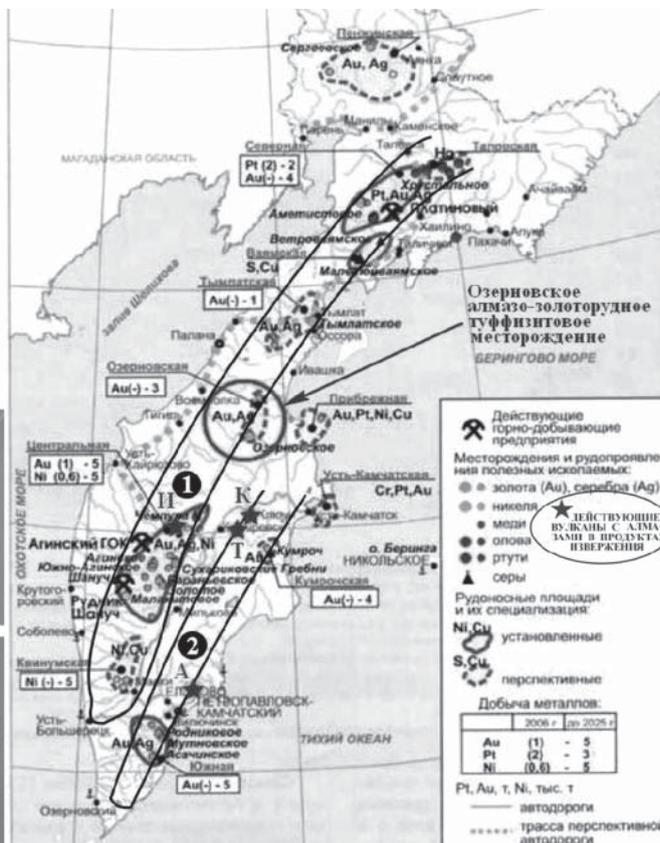
Алмазы в продуктах извержения Толбачинского и Ключевского (в частице дюралюминия) вулканов

в толбачинских алмазах характеризуется очень низким уровнем геохимической дифференциации, даже более низким, чем у ассоциаций микроэлементов в изученных нами якутских кимберлитовых и уральских туффизитовых алмазах. Углерод в толбачинских алмазах имеет весьма устойчивый изотопно-легкий состав, не выходящим за пределы $\delta^{13}\text{C} = -27...-22$ (-25.19 ± 1.30) ‰. Опыты многоступенчатого анализа показали, что варьирование изотопного состава

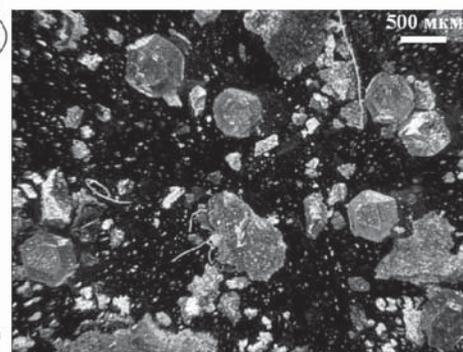
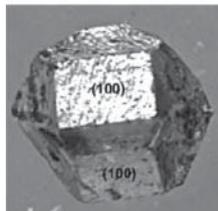
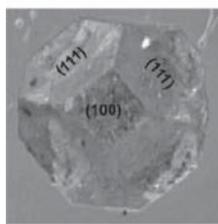
углерода в отдельных индивидах лежит в пределах 1.5–7 ‰ среднего для них $\delta^{13}\text{C}$, что говорит об их уникальной изотопной однородности. Вся совокупность полученных данных дает основание выделить Толбачинское алмазопоявление в неизвестный ранее **вулканогенно-эруптивный** тип, алмазы в котором образовались путем кристаллизации из вулканических углеводородсодержащих газов, стимулированной грозвыми электрическими разрядами. Принципи-



Дёмин Александр Георгиевич
Главный геолог
ОАО "Сигма"



Алмазно-вольфрамовый концентрат, полученный из "карбид-вольфрамовой руды"



Предварительная информация об алмазоносности Озерновского месторождения золоторудных флюидизитов (по А. Г. Дёмину)

альная возможность образования таким образом алмазов давно подтверждена экспериментально [3].

Следует отметить, что в текущем году алмазы, аналогичные толбачинским, были обнаружены в вулканиках извержения Ключевского вулкана 1988 г. в виде включений субмикронного размера в частицах природного диоралюминия.

Озерновское месторождение алмазо-золоторудных флюидизитов. Публикации о толбачинских алмазах привели к обнаружению значительной алмазоносности в одном из наиболее перспективных в промышленном отношении золоторудных месторождений на Камчатке, пространственно сопряженным с одной из зон неоген-четвертичного вулканизма. В результате экспертизы в Озерновском месторождении были выявлены алмазы «толбачинского геогенетического типа», запасы которых уже оцениваются в 1–10 млн. карат. Максимальное обогащение достигает 2500 ppm. Вмещающей средой для алмазов выступают трубчатые тела, сложенные гидрослюдисто-монтмориллонитовыми аргиллизитами и вторичными кварцитами, образовавшимися за счет «второй и третьей фаз эксплозивного внедрения флюидогазосодержащей «вспененной» магмы с обильным обломочным материалом». Наиболее тесную связь алмазы обнаруживают с карбидами вольфрама, которые сами по себе представляют собой серьезную минералогическую и генетическую проблему. Озерновские алмазы представлены довольно совершенными монокристаллами желтовато-зеленоватого цвета с устойчивым кубоктаэдрическим габитусом. Модальный размер кристаллов варьируется в пределах 300–500 мкм. В случае подтверждения предварительных данных Озерновское месторождение может, вероятно, стать вторым после объектов уральского типа промышленным некимберлитовым месторождением алмазов, выходящим за границы кратонной парадигмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян Р.Г., Каминский Ф.В., Лунев В.С. О находке и исследовании кристаллов алмаза в Армении // Доклады АН Армянской ССР. 1975, Т. 61, № 3, с. 160–163.
2. Головкин А.В., Кадецкий А.Ю. Мелкие алмазы в щелочных базальтоидах и пикритах Южного Тянь-Шаня // Узбекский геологический журнал. 1991, № 2. С. 72–75.
3. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
4. Каминский Ф.В. Алмазоносность некимберлитовых магматических пород М. Недра, 1984. 174 с.
5. Каминский Ф.В., Черных И.П., Черный А.В. Находки кристаллов алмаза в щелочных пикритах щелочно-ультра-основной формации // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 2. С. 39–45.
6. Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др. Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканология и сейсмология. 2014. № 6. С. 3–20.
7. Кутыев Ф.Ш., Кутыева Г.В. Алмазы в базальтоидах Камчатки // Доклады АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 183–186.
8. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный Мир, 1999. 221 с.
9. Шило Н.А., Каминский Ф.А., Лаврова Л.Д. и др. Первые находки алмазов в ультрамафитах Камчатки // Доклады АН СССР, 1979. Т. 248. № 5. С. 1211–1214.
10. Howell D., Griffin W.L., Yang J. e. a. Diamonds in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environment? // Earth and Planetary Science Letters, 2015. V. 430. P. 284–295.
11. Ogasawara Y. Microdiamonds in Ultrahigh-Pressure Metamorphic Rocks // Elements, 2005. V. 1. P. 91–96.
12. Wirth R., Rocholl A. Nanocrystalline diamond from the Earth's mantle underneath Hawaii // Earth and Planet. 2003. V. 211. P. 357–369.
13. Yang J., Bai W., Fang Q et al. Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite ore, Polar Ural // Geology in China. 2007. V. 34. P. 950–953.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКОПАЕМОГО КОСТНОГО ДЕТРИТА: ПРОГРАММА МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В.И. Силаев¹, Д.В. Пономарев¹, С.М. Слепченко², А.А. Бондарев, Д.В. Киселёва³, И.В. Смолева¹,
А.Ф. Хазов¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, silaev@geo.komisc.ru

²Институт проблем освоения севера СО РАН, г. Тюмень, slepchenko@list.ru

³Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, podarenka@mail.ru

Выдвигаемая программа изучения ископаемого костного детрита с целью определения первичных и эпигенетических свойств биоминеральной и белковой компонент представляет собой пример актуальных в настоящее время междисциплинарных научных исследований. В ходе реализации этой программы предполагается не только решить комплекс взаимосвязанных минералогических, палеонтологических, палеоэкологических, палеоклиматических и археологических задач, но и получить новые знания о коэволюции органического, органоминерального и минерально-неорганического вещества в геологической истории.

В качестве основных объектов выступают костные остатки плейстоценовых (в одном случае миоценового) крупных млекопитающих (мамонтов, шерстистых носорогов, носорога мерка, северных, благородных и большерогих оленей, лосей, лошадей, бизонов, пещерных и бурых медведей, пещерной гиены), обнаруженные на территориях Печорского Приуралья (62–67° сш), Южного Прииртышья в Западной Сибири (57–58° сш), Окинского плато (50–55° сш), 53° сш), острова Ольхон на Байкале и Северного Таймыра (75–77° сш). Кроме того, в сравнительном режиме будут исследованы усть-ишимская кость древнейшего из найденных к настоящему времени в Северной Евразии гомо сапиенса и средневекового тоболо-иртышского тюрка. Для решения некоторых задач запланированы изотопно-геохимические исследования кожно-волосного биологического материала, отобранного у современных диких промысловых (аналогов плейстоценовым млекопитающим), диких зоокультивированных и домашних животных.

В процессе исследований будет использован весьма широкий и разнообразный комплекс методов исследования: оптическая, атомно-силовая зондовая и сканирующая электронная микроскопия (анализ внутреннего строения костей с разрешением в микро- и нанометровом диапазоне и определение химического состава биоминералов); рентгенофлуоресцентный анализ (определения валового химического состава костей); газово-хроматографический метод (определение элементного состава костного коллагена);

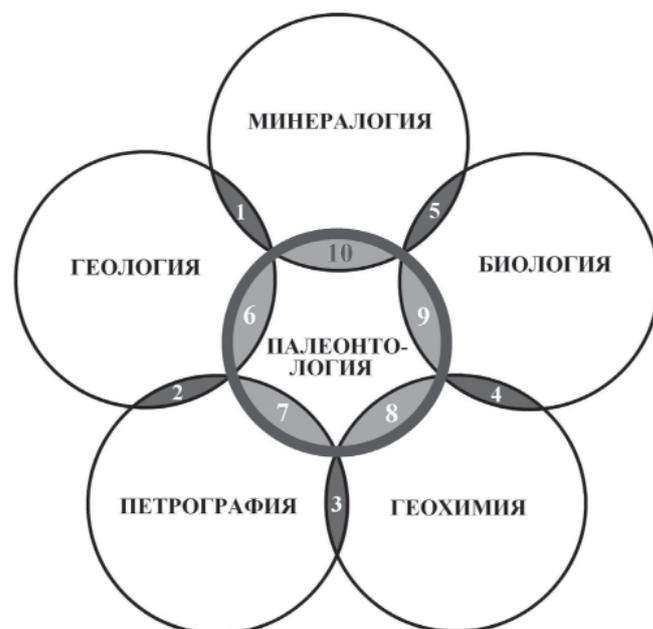


Рис. 1. Научные дисциплины на маргинальных границах естественных наук: 1 – геоминералогия (Н.П. Юшкин); 2 – петрология; 3 – петрогеохимия; 4 – биогеохимия; 5 – биоминералогия (Н.П. Юшкин, А.А. Кораго); 6 – биостратиграфия; 7 – палеогистология; 8 – палеогеохимия; 9 – молекулярная палеобиология и палеогенетика; 10 – минералогическая палеонтология (проект)

хроматографический аминокислотный анализ костных белков; изотопная масс-спектрометрия (анализ изотопного состава углерода, кислорода и азота в биоапатите и коллагене); рентгеновская дифракция (определение степени кристалличности костного биоапатита и фазового состава ксеноминеральных примесей); комплекс ИК, КР, ЭПР, ЯГР и люминесцентной спектроскопии (изучение реальной молекулярной и кристаллической структуры биоминерального и белкового костного вещества); термический анализ (оценка степени фоссилизации и относительного возраста костей); ИСП-МС (определение концентрации микроэлементов и оценки на этой основе условий и длительности захоронения и перезахоронения костного детрита); определение ультрапористости в нанометровом диапазоне – для оценки результатов бактериогенной деградации костного коллагена на ранней стадии фоссилизации костей.

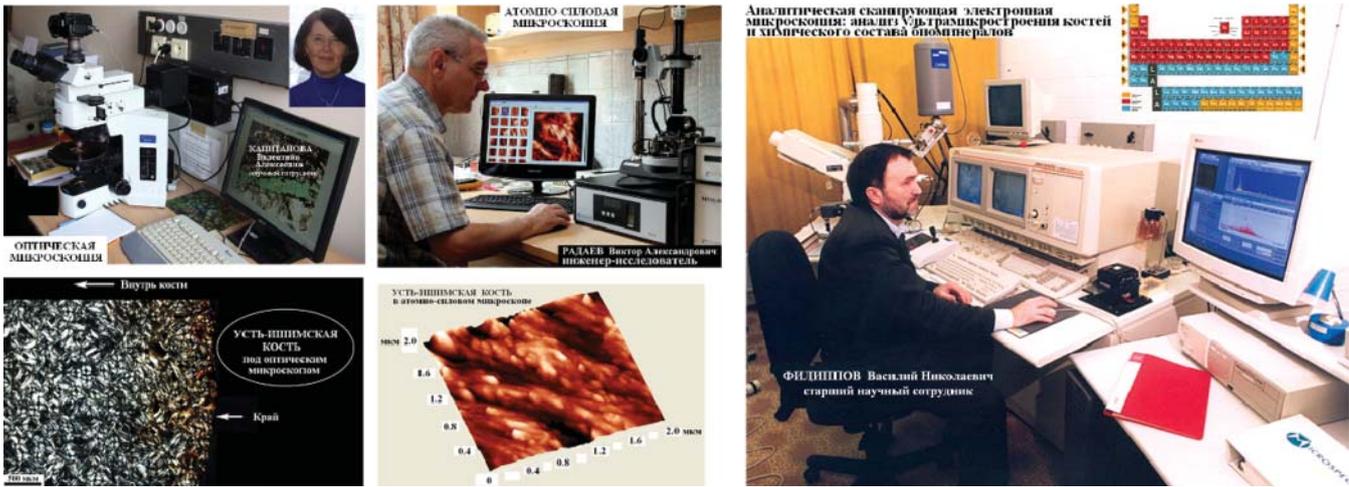


Рис. 2. Методы оптической, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, позволяющие исследовать внутреннюю структуру костной ткани

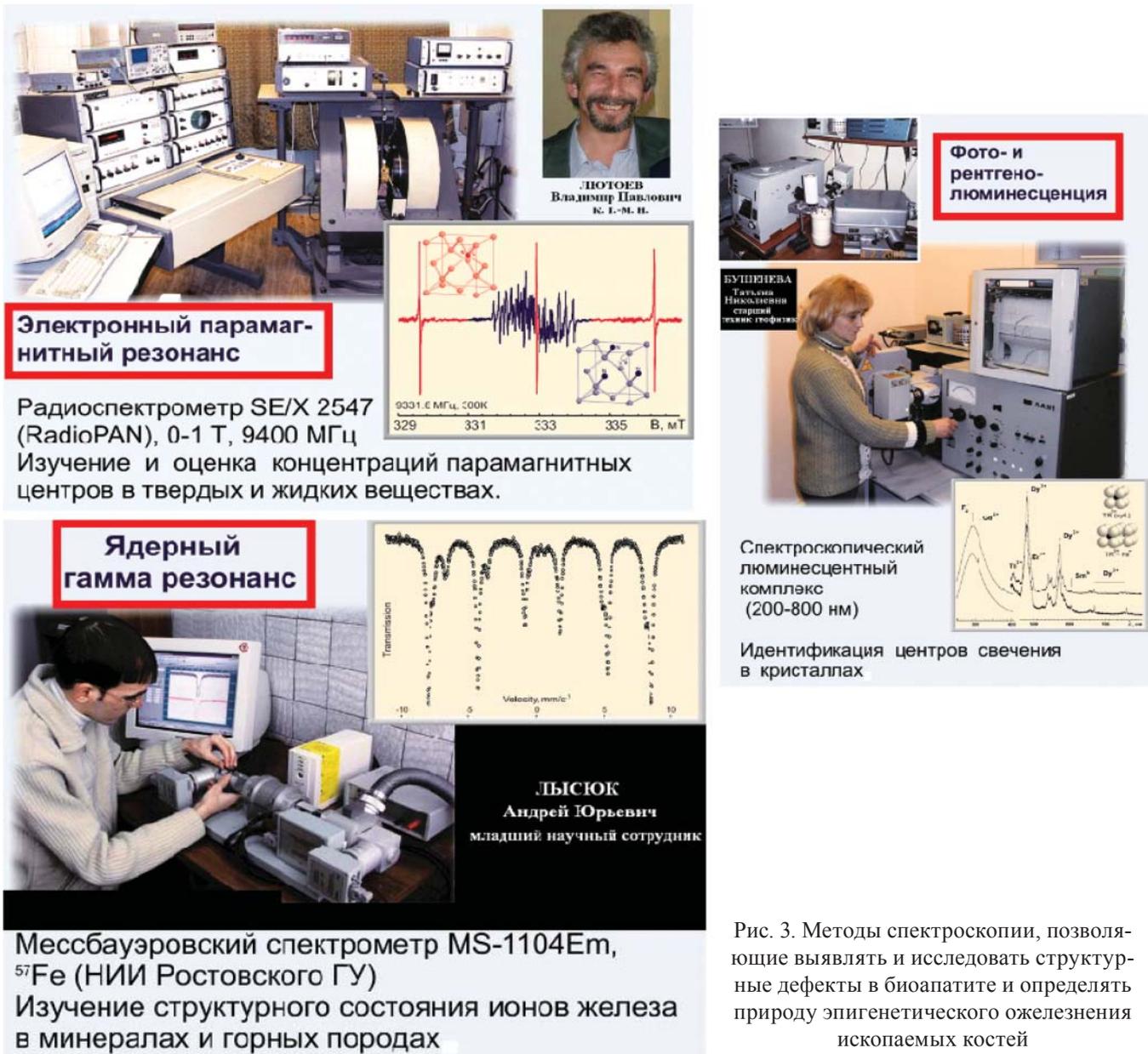


Рис. 3. Методы спектроскопии, позволяющие выявлять и исследовать структурные дефекты в биоапатите и определять природу эпигенетического ожелезнения ископаемых костей

Предполагается, что реализация представленного проекта будет способствовать существенному про-

грессу в области знаний о материальной истории земной биосферы.

ЛИТОЛОГИЯ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД УСПЕНСКОЙ ПЛОЩАДИ СВИТЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

П.В. Смирнов

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, geolog.08@mail.ru

В рамках программы совместных исследований ООО «ТИП-ИК-1» и Института Криосферы Земли СО РАН по изучению опал-кristобалитовых пород организованы поисково-разведочные работы на кремнистое сырье на юге Тюменской области. Исследования призваны определить перспективы расширения минеральной базы Тюменской области, которая нуждается в сырье для производства большой номенклатуры прогрессивных строительных и теплоизоляционных материалов.

В предыдущей работе нами [Смирнов, 2014] отмечалось, что ввиду значительных глубин залегания опал-кristобалитовых пород ирбитской свиты на юге Тюменской области, своеобразной «альтернативой» диатомитам и опокам для производства пеностеклокерамических материалов могут выступать породы, содержащие переотложенный биокремнистый материал. В качестве объекта исследований была выбрана Успенская площадь, где такие находки ранее были сделаны [Кузнецов, 1963].

Успенская площадь располагается в пределах междуречья рек Туры и Пышмы. Исследуемая территория характеризуется равнинным слабонаклонным в сторону речных долин рельефом с абсолютными отметками 65–90 м [Бакулин, 1996]. Геологическое изучение района началось в 1956–1961 гг. поисково-разведочными партиями Уральского и Тюменского геологических управлений. Уже тогда было отмечено

широкое распространение глин в пределах зоны развития отложений IV надпойменной террасы [Атлас ..., 1972].

В рамках утвержденной программы исследований в июне–августе 2014 г. на площади было проведено бурение поисковых скважин глубиной 15 м и произведен отбор рядовых и технологических проб на кремнистое сырье.

Макроскопически породы диагностируются как суглинки и супеси, светло-серые, с буровато-коричневым оттенком, довольно прочные (слабо пачкают пальцы при контакте с ней), с почти массивной текстурой. Порода сложена разноразмерными обломками – от алевро-пелитовой до среднезернистой песчаной гранулометрических фракций, а также редкими полукатанными обломками гравийной размерности, сцементированными глинистым материалом. Часть зерен кварца обладает регенерационными гранями. Присутствуют также немногочисленные мелкие чешуйки слюд и хлоритов. Отмечаются редкие мелкие и очень мелкие зерна черного, реже бурого цвета, представляющие собой углефицированный растительный детрит, а также единичные зерна рудных минералов. Бурый оттенок образца обусловлен наличием в нём тонких пленок гидроокислов железа.

На базе Красноярского научного центра СО РАН и ООО «ЗапСибГЦ» рентгено-флуоресцентным спектрометром Bruker S2 RANGER проведен химиче-

Таблица 1. Результаты определения химического состава пород. Скважина 3. Пустые графы – содержание ниже предела определения или отсутствие

№ п/п	№ обр.	п.п.п.	Химический состав, %												
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
1	1	2,16	0,369	2,36	14,30	69,60	0,06	0,198	0,321	2,74	1,30	1,22		7,33	
2	2	2,13	0,392	2,63	13,70	70,40	0,07	0,287	0,432	2,67	1,29	1,28		6,91	0,114
3	3	2,55	0,488	2,69	13,20	70,60	0,06	0,513	0,522	2,75	1,35	1,36		6,80	0,104
4	4	2,56	0,523	2,50	13,10	69,80	0,08	0,438	0,289	2,51	3,63	1,15		6,13	
5	7	2,83	0,729	2,34	12,60	65,90	0,09	0,890	1,140	2,90	3,62	1,77		7,86	0,104
6	8	3,23	0,860	1,51	13,10	71,30	0,11	0,250	0,008	2,42	2,19	0,93	0,091	3,75	0,065
7	9	3,44	0,767	2,89	11,90	71,00	0,12	0,542	0,74	2,56	3,36	1,34	0,092	4,80	0,091
8	12	4,92	0,601	1,63	11,50	74,40	0,07	0,620	1,00	2,56	2,01	1,46	0,097	3,99	0,123
9	13	5,83	0,410	1,56	14,30	67,20	0,08	0,280	0,005	2,13	1,45	1,13	0,091	5,50	0,057
10	15	6,03	0,418	2,16	12,90	72,10	0,08	0,376	0,365	2,24	1,42	1,32		6,53	

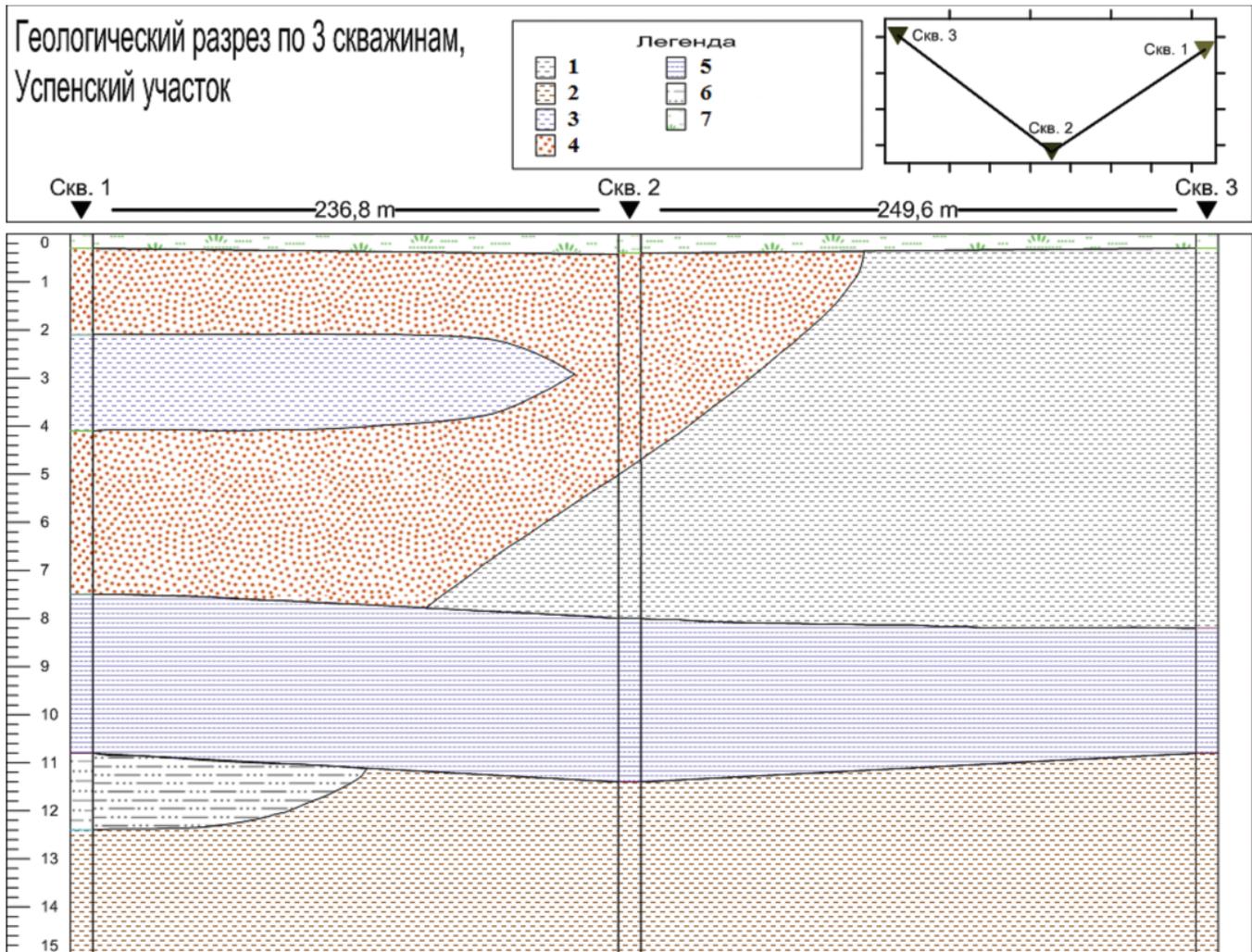


Рис. 1. Геологический разрез по 3 скважинам:

1 – суглинок серо-коричневый мягкопластичный; 2 – суглинок серый мягкопластичный; 3 – суглинок серый тугопластичный;
4 – песок мелкозернистый серо-коричневый; 5 – супесь серая текучая; 6 – суглинок мягкопластичный с прослоями супеси;
7 – почвенно-растительный слой

ский анализ кремнистых пород. Перед проведением анализа предварительно дезинтегрированные пробы сушились, затем прокаливались в муфельной печи. Судя по светло-серой окраске изученных проб, содержание органического вещества в них невелико и не превышает 0,1–0,3 %, поэтому основная часть потерь при прокаливании обусловлена выделением из анализируемых образцов различных типов воды.

Основным компонентом является двуокись кремния – содержание варьируется от 65,9 до 74,4 %; в подчиненном количестве – оксиды Al^{3+} и Fe^{3+} (табл. 1). Содержание кремнезема с глубиной увеличивается, оксидов литофильных металлов, наоборот, уменьшается. Количество глинозема не превышает 15 %. Определено присутствие в незначительном количестве оксидов Cu, Zn, Cr, V, Sr и др. Обращает на себя внимание повышенное содержание Ti и Zr. В Западной Сибири повышенные концентрации этих элементов характерны для куртамышской и туртаской свит нижнего и верхнего олигоцена (Каменских;

1997), поэтому присутствие Ti и Zr в данном случае, является своеобразным репером возраста.

Набор рефлексов на дифрактограммах подтверждает их полиминеральный состав. Благодаря высокой степени кристалличности, наиболее интенсивными и ярко выраженными являются пики кварца, основными диагностическими линиями которого являются 3,357. Исходя из величины главного пика можно приблизительно судить о количественном содержании кварца. По данным интерпретации дифрактограммы, порода сложена обломками кварца (81 %), калиевого полевого шпата или микроклина (6 %) и кислым плагиоклазом или альбитом (5 %). Характерного для силицитов опалового гало не наблюдается.

На базе Института Криосферы Земли СО РАН исследовалась возможность получения пеностеклокерамических материалов на основе рассматриваемого сырья. В соответствии с запатентованным способом [Мельников, патент РФ № 2464251] из проб породы были изготовлены и изучены образцы пеностеклоке-



Рис. 2. Образец, полученный в при вспенивании исследованной породы

рамики, подвергнутые обжигу при 800 °С. Критериями оценки образцов служили кратность вспенивания после обжига (отношение конечного объема образца к начальному) и средняя плотность. Большая часть образцов (20 из 30 проб породы) показали высокую пригодность сырья (рис. 2). Кратность их вспенивания лежала в пределах 2,2–3,7, средняя плотность составляла 210–360 кг/м³. Структура полученного материала представлена рисунке 7. Остальная часть образцов имела недостаточные показатели, требуемые для получения качественных материалов: кратность вспенивания: 1,1–1,6 и среднюю плотность 490–800 кг/м³.

Таким образом, даже в пределах одного горизонта имеет место высокая неоднородность горных пород, по всей видимости, обусловленная переслаиванием глинистого и песчаного материала. Очевидно, что более опесчаненные разности дают более низкую кратность вспенивания и высокую плотность.

В целом, данный вид сырья признан пригодным для производства пеностеклокерамических материалов.

Ранее геологи не видели перспектив расширения минерально-сырьевой базы кремнистых пород на юге Тюменской области. Однако полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что в южных районах Тюменской области, тяготеющих к его западной границе, имеются перспективы для расширения минеральной базы кремнистых пород Зауралья за счет отложений, содержащих значительное число переотложенного биокремнистого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атлас Тюменской области. Главное управление геодезии и картографии Вып. 1. Москва-Тюмень, 1971.
2. Бакулин В.В., Козин В.В. География Тюменской области / Учебное пособие: Екатеринбург: Средне-Уральское книжное издательство, 1996. 240 с.
3. Каменских А.П. Оценка перспективности территории Нижнетавдинского района на титан-циркониевые россыпи. Тюмень: ВП «Неоком и Ко», 1997. С. 8.
4. Кузнецов К.М. Анализ ресурсов и перспективы расширения местной базы нерудных полезных ископаемых Приуральской части Западно-Сибирской низменности: геологический отчет / К.М. Кузнецов; СНИГГИИМС Тюменский филиал. – Тюмень, 1963. С. 440. – ЦФ Росгеолфонд. Инв. № 244537.
5. Смирнов П.В., Иванов К.С. Предпосылки расширения минеральной базы кремнистых пород на юге Тюменской области. // Материалы IX Международной научно-технической конференции «Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна». Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. С. 39–43.
6. Мельников В.П. Иванов К.С. Патент РФ № 2464251 «Способ получения ячеистого строительного материала».

УМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

С.Г. Титова, С.Х. Эстемирова

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, sgitova@mail.ru

Умные (другое название – интеллектуальные, в англоязычной литературе – smart) материалы – это материалы, свойства которых значительно меняются при воздействии внешних параметров – температуры, давления, магнитного поля. К таким материалам относятся манганиты редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой, характеризующиеся сильным взаимным влиянием фоновой, магнитной и электронной подсистем.

При $x = 0$ и при варьировании δ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, что достигается термообработкой при различных парциальных давлениях кислорода и температуре, могут быть получены фазы с различными структурами. На рис. 1 фазы с орторомбической (О) структурой, характеризующийся статическими ян-теллеровскими (ЯТ) искажениями, показаны темными кружками, а фазы с моноклинной (М) и ромбической (R) структурой без ЯТ-искажений – светлыми символами. Согласно рис. 1, избежать формирования ЯТ-искажений можно двумя путями: закалкой образца от высоких температур, когда искажения не успевают сформироваться, либо получением материалов с высоким содержанием кислорода δ . Во втором случае образцы характеризуются почти бездефектной кислородной подрешеткой и наличием вакансий в позициях La и Mn, при этом часть марганца имеет степень окисления Mn^{4+} и не вызывает ян-теллеровских искажений.

В литературе имеются достаточно подробные и точные исследования эволюции кристаллической структуры $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с высоким содержанием кальция $x \sim 0.33$ и О-структурой с выраженными ЯТ-искажениями, поскольку именно эти составы демонстрируют наиболее высокие значения температур перехода в ферромагнитное (ФМ) состояние. Мы выполнили исследования образцов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с М- и R-структурами без статических ЯТ-искажений с целью получить данные о том, обусловлены ли ЯТ-искажениями структурные аномалии вблизи температуры Кюри T_c .

Линеаризация $1/\chi(T)$ дает положительные значения для парамагнитной температуры Кюри для всех образцов, что говорит о ФМ типе упорядочения ниже точки Кюри, которая составляет $T_c \sim 235$ К. Ниже 280 К наблюдается отклонение от линейного хода $1/\chi(T)$ для всех образцов, что свидетельствует об отсутствии чисто парамагнитного состояния ниже

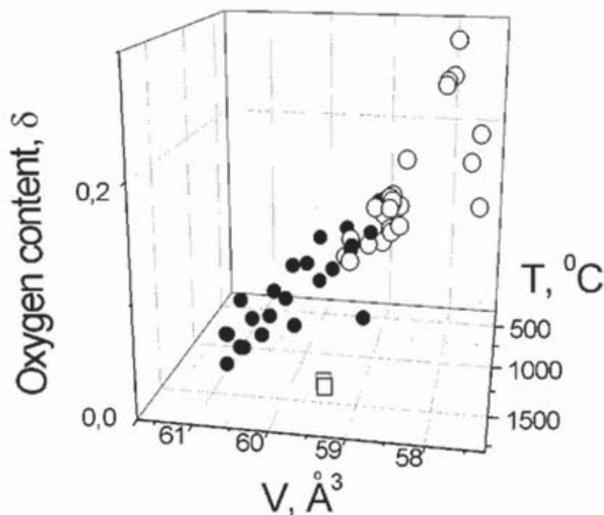


Рис. 1. Однофазные состояния $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в зависимости от температуры синтеза T и объема элементарной ячейки в расчете на одну формульную единицу. Темные кружки относятся к фазам с О-структурой, светлые кружки – к фазам с R-структурой, светлые квадраты – к фазам с М-структурой

280 К. Другим интересным результатом является отклонение величины намагниченности насыщения от ~ 90 emu/g, что можно объяснить наличием антиферромагнитной (АФМ) фракции.

Длины связи Mn-O MnO_6 -октаэдра рассчитаны по данным рентгенографии методом Ритвельда. Переход в ФМ состояние при охлаждении сопровождается резким уменьшением объема MnO_6 -октаэдра. Все исследованные образцы демонстрируют максимум объема в интервале температур ~ 170 – 250 К. Очень похожий максимум в интервале 200–235 К наблюдался для состава с замещением (La,Sr) [1], он связывается с переходной температурной областью от ФМ до АФМ-состояния. Поскольку в области малого содержания Ca, Sr фазовые диаграммы LaMnO_3 довольно похожи, то мы также можем объяснить максимум объема элементарной ячейки смешанным конкурирующим состоянием АФМ + ФМ. Анализ магнитных свойств этих образцов согласуется с этим утверждением.

Вблизи перехода в ФМ состояние наблюдается увеличение ширины дифракционной линии. Это возможно благодаря двум факторам: из-за смеси АФМ + ФМ состояний и из-за смягчения решетки при увеличении объема. Чтобы разделить эти два фактора, мы провели сравнение интегральной плот-

ности фононных состояний $G(\omega)$ образцов LaMnO_3 с R- и M-структурами. Результаты в целом совпадают с данными результатами, полученными ранее Adams с соавторами для состава $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [2]: два выраженных максимума $G(\omega)$ вблизи 20 мэВ, группа максимумов в области 40 мэВ. Охлаждение приводит к монотонному сдвигу кривой $G(\omega)$ в область высоких энергий, что соответствует слабому ужесточению решетки. Следовательно, увеличение ширины дифракционных линий FWHM вблизи 280 K не связано со смягчением решетки. Структурная аномалия вблизи 280 K может объясняться неоднородным состоянием материала – формированием фракций с различным объемом элементарной ячейки и/или различной магнитной структурой.

Для того, чтобы установить структурный или магнитный характер имеет неоднородность, ответственная за уширение рефлексов в интервале 170–280 K, мы выполнили структурные исследования образца $\text{LaMnO}_{3.01}$ с M-структурой во внешнем магнитном поле 3.1 кЭ. Показано, что средняя длина Mn-O связи в магнитном поле значительно меньше, чем в отсутствии поля. Это можно объяснить, если учесть, что во внешнем поле увеличивается доля ФМ-фракции с высокой концентрацией носителей заряда.

Структурная аномалия, сопровождающая переход в магнитоупорядоченное состояние, объясняется сильным магнитоупругим взаимодействием. Отсутствие смягчения решетки для составов с низкой концентрацией кальция и, соответственно, ионов Mn^{4+} вблизи 280 K при том, что ниже 280 K регистрируется магнитное неоднородное состояние, показывает, что особенность структуры и свойств вблизи этой тем-

пературы связана с переходом в ФМ состояние для фракции с высоким содержанием носителей заряда, а не с особенностью свойств гомогенной фазы. Наличие аномалии структуры при 280 K для составов с низким содержанием кальция и Mn^{4+} объясняется неоднородным состоянием материала – наличием фракций с высокой и низкой концентрацией носителей заряда. При этом как в случае малой концентрации кальция $x < 0.33$, так и в случае его высокой концентрации $x \sim 0.5$ одна из фракций соответствует составу с максимальной температурой перехода в ферромагнитное состояние и короткими длинами Mn-O связей, вторая фракция является антиферромагнетиком с нулевой концентрацией носителей заряда.

На примере $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ мы показали, что анализ кристаллической структуры и свойств материала, демонстрирующего тонкое разделение фаз, требует применения разных взаимодополняющих методов при контроле однородности, необходим учет соотношения масштаба метода и масштаба неоднородности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vasiliu-Doloc L., Lynn J.W., Moudden A.H., de Leon-Guevara A.M., and Revcolevschi A. Structure and spin dynamics of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 14913–14921.
2. Adams C.P., Lynn J.W., Smolyaninova V.N., Biswas A., Greene R.L., Ratcliff II W., Cheong S-W., Mukovskii Y.M., and Shulyatev D.A. First-order nature of the ferromagnetic phase transition in $(\text{La-Ca})\text{MnO}_3$ near optimal doping // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 134414(1–12).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Р.С. Федюк, А.В. Мочалов, А.М. Тимохин, З.А. Муталибов

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, roman44@yandex.ru

Спектроскопические исследования в Дальневосточном федеральном университете (ДВФУ) осуществляются с применением самого современного электронного оборудования. Подробнее остановимся на таких методах спектроскопии как рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГ).

Рентгенофазовый анализ. Изучение качественного и количественного состава и свойств исходных материалов и композиционного вяжущего в ДВФУ проводится с использованием стандартных методов [Hans, 2000]. Исследование минерального состава и структуры, в частности, осуществляется с помощью рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (рис. 1).

Рентгеновская дифрактометрия – это неразрушающий метод анализа веществ в порошковом виде. Обеспечивает возможность проведения качественного

и количественного анализа кристаллических фаз, установления кристаллической структуры неорганических, органических, элементоорганических и металлокомплексных соединений в поликристаллической форме, установления состава поликристаллических материалов, степени кристалличности полимеров.

При исследованиях в ДВФУ применяются базы данных ICDD PDF-2 и Crystallography Open Database. Количественный фазовый анализ возможен для 345 промышленно значимых фаз содержащихся в БД TOPAS Structure Database, а также для фаз с известной структурой.

Пакет программ позволяет с высокой точностью определять атомные структуры объектов неорганического, органического, металлоорганического и биоорганического происхождения. Используя программное обеспечение DIFFRAC PLUS DQUANT можно проводить полуколичественный анализ для иных фаз. Для поликристаллических веществ возможен расчет параметров кристаллических решеток, деформационных напряжений, величины кристаллитов в порошке, атомного строения, структурных распределенных деформаций. Так же возможен структурный анализ для аморфных образцов. Метод съёмки: Брэгг-Брентано. Комплектация включает сверхскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1.

Дифференциально-термический анализ и термогравиметрия. В зависимости от фиксируемых показателей при нагревании различают следующие методы термического анализа:

- дифференциально-термический анализ (ДТА) – показывает изменение энергии системы (образца) [Егунов, 1996];

- термогравиметрия (ТГ) – метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры [Уэндландт, 1978].

Дериватограммы образцов были получены на термогравиметрическом анализаторе Shimadzu DTG-60H (рис. 2). Программный нагрев печей от 20 до 1500 °С осуществляется электронным термонагревателем со скоростью 20 °С/мин. Платиновой термопарой с точностью 5 °С производится измерение температуры (Т), при этом со скоростью развертки 2,5 мм/мин четырехканальным самописцем на бумаге регистрируется сигнал. Разность температур (ΔT) между

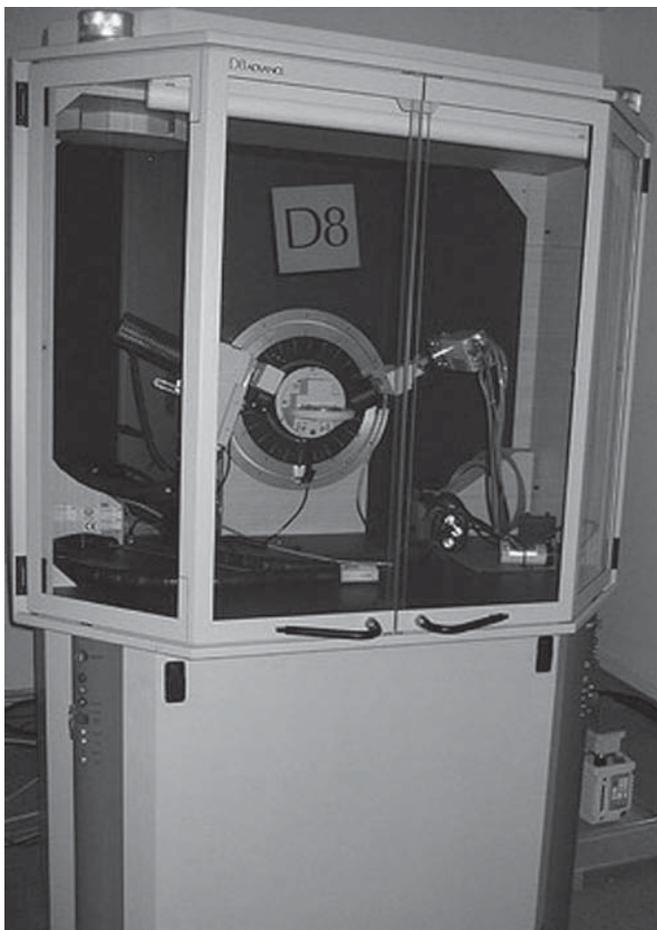


Рисунок 1

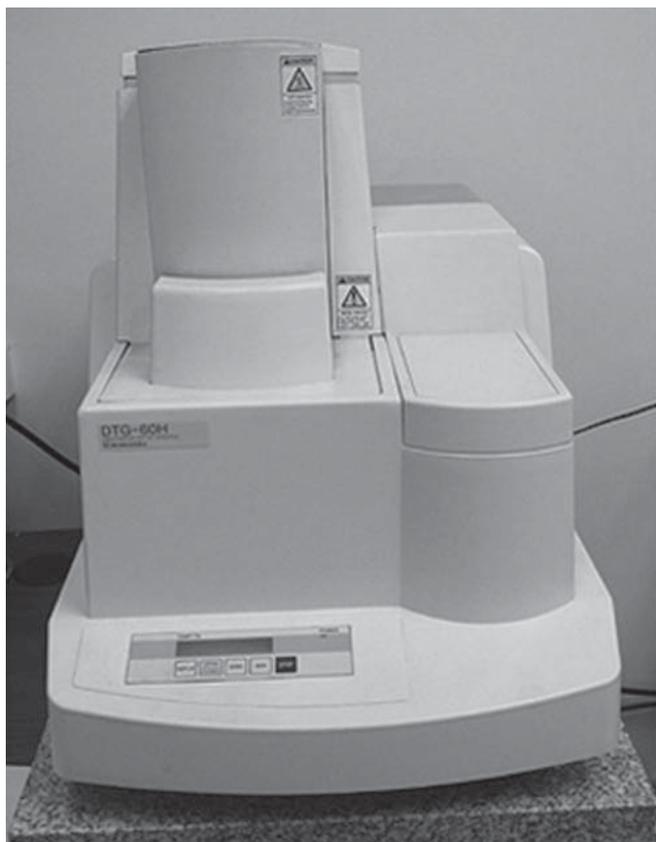


Рисунок 2

изучаемым веществом и эталоном, пропорциональная тепловому эффекту, записывается в виде ДТА кривой (чувствительность 500 мкВ). Одновременно с кривой ДТА идет запись кривой потери веса (ТГ) и ее производной (ДТГ) (чувствительность 500 мкВ). Вес проб 113 мг. Точность взвешивания составляла 0,05 мг.

Определение радиоактивности материалов. В ходе анализа литературы было установлено, что такие техногенные материалы как, например, отсеб гранитного щебня и зола ТЭС имеют некоторый радиоактивный фон. В связи с тем, что концепция диссертационной работы имеет направленность на создание условий для экологической безопасности жилища, необходимо было количественно проверить радиационный фон указанных материалов.

Удельная (объемная) активность бета- и гамма-излучающих нуклидов в счетных образцах определяется спектрометрическим методом с помощью универсального спектрометрического комплекса УСК «Гамма Плюс» (рис. 3).

Исследование проводится согласно требованиям следующих нормативных документов: ГОСТ 27451-87 «Средства измерений ионизирующих излучений. Общие технические условия», ГОСТ 26864-86 «Спектрометры энергий ионизирующих излучений. Методы измере-



Рисунок 3

ний основных параметров», ТУ 4362-002-46554900-06 (ПЛЮС.412131.002ТУ) «Комплекс универсальный спектрометрический УСК «Гамма Плюс». Технические условия».

Принцип работы комплекса основан на преобразовании в рабочем объеме детектора энергии гамма-квантов или бета-частиц в световые вспышки (сцинтилляции), интенсивность которых пропорциональна энергии, потерянной гамма-квантом или бета-частицей в детекторе.

Световые вспышки, попадая в фотоэлектронный усилитель (ФЭУ), преобразуются в поток электронов, которые размножаются под действием приложенной разности потенциалов, в результате чего на выходе ФЭУ образуются импульсы электрического тока, амплитуда которых пропорциональна энергии частицы, потерянной в детекторе. Это обстоятельство обеспечивает принципиальную возможность измерения энергетического спектра регистрируемого гамма- или бета-излучения.

Сигнал в блоке детектирования усиливается, формируется и преобразуется в импульс напряжения. Этот импульс поступает на вход аналого-цифрового преобразователя, где он сортируется по амплитуде, преобразуется в цифровой код, позволяющий регистрировать и запоминать поступившую информацию в памяти компьютера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hans A. Van Sprang Fundamental parameter methods in XRF spectroscopy // *Advances in X-ray Analysis*, 2000. Vol. 42.
2. Егунов В. П. Введение в термический анализ: монография. Самара. 1996. 270 с.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ МАНТИЙНОГО МЕТАСОМАТОЗА И МАГМООБРАЗОВАНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ КСЕНОЛИТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДАХ МАХТЕШ РАМОНА (ПУСТЫНЯ НЕГЕВ, ИЗРАИЛЬ)

Г.Б. Ферштатер, Н.С. Бородина, В.В. Хиллер, С.П. Главатских

Институт геологии и геохимии УрО РАН

Ксенолиты в раннемеловых щелочных базальтоидах котловины Махтеш Рамон (Южный Израиль) представлены существенно оливиновыми породами (дуниты, в том числе и клинопироксеносодержащие) – 5 % от общего количества, лерцолитами – 21 %, верлитами – 28 %, клинопироксенитами – 34 %, габброидами – 12 %.

Отбор материала для анализов и изготовление полированных шлифов, как и геологическое изучение магматических тел, содержащих мантийные ксенолиты, было выполнено в Университете им. Бен-Гуриона (Беер-Шева, Израиль (З.А. Юдалевич с участием первых двух авторов). Анализы пород и минералов сделаны в Институте геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого (Екатеринбург, Россия). Петрогенные элементы определены на рентгенфлюоресцентных спектрометрах СРМ-18, СРМ-25, VRA-30 (аналитики Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина и Г.С. Неупокоева), а рассеянные – на масс-спектрометре ICP-MS ELAN-9000 фирмы Perkin Elmer (аналитики Д.В. Киселева, Н.В. Чередниченко и Л.К. Дерюгина). Состав минералов определен на микроанализаторе САМЕСА SX-100 (оператор В.В. Хиллер). Дополнительное изучение стекол и минеральных фаз в них произведено на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6300-LV (оператор С.П. Главатских).

По величине $\#Mg = Mg/(Mg+Fe)$ породы ксенолитов образуют несколько дискретных групп, отвечающих следующим значениям $\#Mg$: >0.85 (дуниты, лерцолиты), $85-75$ (верлиты, оливиновые клинопироксениты), $0.75-0.65$ (оливиновые клинопироксениты, клинопироксениты), $0.60-0.45$ (габбро). Наличие этих вещественных групп ксенолитов обусловлено процессами мантийного метасоматоза, предшествовавшего магмообразованию и сопровождавшего его. Главные минералы ультрамафитовых ксенолитов – несколько обогащенный кальцием оливин, клинопироксен с варьирующим содержанием TiO_2 (1–4 %), Al_2O_3 (2–12 %), Na_2O (0.5–2 %) и $\#Mg = 0.92-0.59$, шпинелиды: хромит ($Cr_2O_3 = 20-38$ %), Al шпинель и титаномагнетит ($TiO_2 = 10-21$ %, $Cr_2O_3 = 0.3-8$ %, $Al_2O_3 = 1.5-13$ %, $MgO = 2-7$ %). Богатый TiO_2 , Al_2O_3 и Na_2O клинопироксен совместно с плагиоклазом, анортотоклазом, керсутитом, ренитом, ильменитом,

стеклом «ортопироксенового» и «полевошпатового» состава представляют поздний парагенезис ультрамафитов, связанный с процессом частичного плавления. Ортопироксен в ультрамафитах при метасоматозе и частичном плавлении неустойчив и обычно замещается минералами позднего парагенезиса, либо плавится. Габброидные ксенолиты сложены малотитанистым и малоглиноземистым клинопироксеном ($\#Mg = 0.66-0.56$), ортопироксеном ($\#Mg \sim 0.5$), лабрадором An_{45-55} , часто с каймами анортотоклаза, титаномагнетитом такого же состава, как и в ультрамафитах, ильменитом.

Ксенолиты несут признаки частичного плавления и предшествовавших плавлению метасоматических преобразований. Последние заключаются в замещении ортопироксена лерцолитов клинопироксеном и соответственно в широком развитии верлитов и оливиновых клинопироксенитов. В ходе метасоматоза в породах падает содержание Mg, Cr и Ni и растет Ti, Fe, Al, Ca, а также – литофильных и высокозарядных элементов, обеспечивая рост фертильности магматического источника базальтоидов. Флюид, ответственный за метасоматоз, состоял из воды и углекислоты и обеспечивал фугитивность кислорода выше FMQ.

Наблюдения в шлифах свидетельствуют о том, что плавление происходит по границам зерен: оливина, клинопироксена и реликтового ортопироксена. Состав образующегося при этом расплава близок к базаниту, а стекло, цементирующее продукты кристаллизации, законсервированные в ксенолитах, имеет состав, близкий к ортопироксен-полевошпатовым смесям. Минеральные фазы в таком стекле представлены клинопироксеном, керсутитом, ренитом, плагиоклазом, анортотоклазом, нефелином, титаномагнетитом и ильменитом, а также цеолитами, анальцимом, кальцитом. При преимущественном плавлении клинопироксена образуются расплавы, близкие по составу к сиениту, а остаточное стекло приобретает состав полевошпатовых или нефелин-полевошпатовых смесей.

Проведенные исследования показывают, что такие мантийные породы, как верлиты и клинопироксениты, относятся к ксенолитам условно, так как большая часть их представляет собой протолит базальтоидов.

О ПРИРОДЕ «БЕРЕЗОВИТА»

Д.А. Ханин

Геологический факультет МГУ, г. Москва, tamontenok49@yandex.ru

«Березовит» был описан как новый минерал Я.В. Самойловым в 1897 году в виде тёмно-красных маленьких пластинок с совершенной спайностью на образцах из зоны окисления Берёзовского золоторудного месторождения на Среднем Урале. Он находился в ассоциации с крокоитом, галенитом и церусситом, которые могут замещать «березовит». Я.В. Самойлов изучил химический состав минерала (табл. ан. 1–4) и вывел для него такую

Таблица. Химический состав «березовита», мас. %

	1	2	3	4	5
PbO	73.36	79.24		79.50	78.09
CrO ₃	17.93	17.93		17.88	16.41
CO ₂			2.46	2.62	5.50
Сумма	91.29	97.17		100.00	100.00

Примечание. 1–3 – данные Я.В. Самойлова, 4 – расчетный состав «березовита» [Samoilov, 1897], 5 – расчетный валовый состав смеси стехиометрических крокоита, церуссита и фёникохроита, находящихся в одинаковых количествах.

формулу: $Pb_6(CrO_4)_3(CO_3)_2O_2$; также для него были определены плотность и оптические свойства [Samoilov, 1897]. В 1902 году похожий минерал был описан В.Ф. Петтердом на шахте Магнит в Тасмании, но без исследования химического состава [Williams, 1974]. С.А. Вильямс, опираясь на исследования Г. Бишофа и Р. Дж. Дэвиса, предположил, что «березовит» – это продукт замещения фёникохроита крокоитом и церусситом [Williams, 1974]. Позже Д.А. Клейменовым было также высказано предположение, что «березовит» является смесью фёникохроита и церуссита [Клейменов, 1998].

Автором настоящей работы при просмотре коллекций Минералогического музея Санкт-Петербургского университета и Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (коллекция В.И. Степанова) был встречен ряд образцов из Берёзовского месторождения, содержащих минерал, визуально очень похожий на «березовит» Я.В. Самойлова, но на оригинальных этикетках было указано, что это меланохроит из Преображенского рудника, или же из Берёзовского месторождения без более точного адреса. Образцы

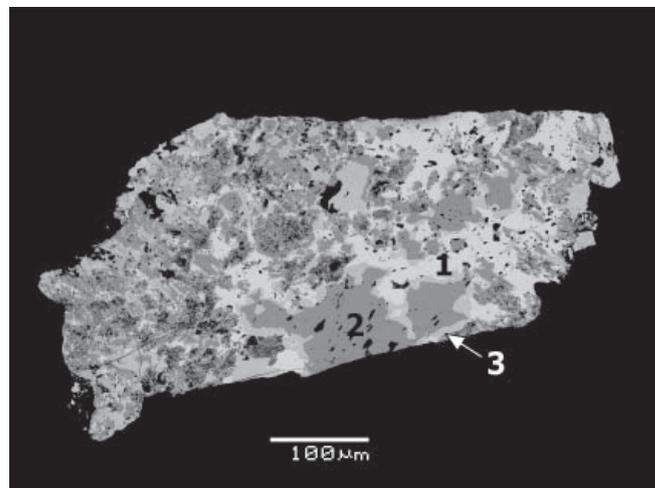


Рис 1. Фрагмент «кристалла березовита». Берёзовское месторождение. РЭМ-фото в отраженных электронах. 1 – фёникохроит, 2 – крокоит, 3 – церуссит. Ширина поля 0.7 мм. Образец ST-2575 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН

датировались XIX веком и детальным минералогическим исследованиям по ним не проводилось этим и был вызван интерес в изучении минерала, который похож на «березовит». Совместно с ним в ассоциации на образцах были диагностированы: крокоит, фёникохроит, церуссит, пироморфит и минералы ряда вокеленит-форнасит. «Березовит» в образцах обычно наблюдается в виде некрупных однородных выделений неправильной формы, размер которых не превышает 0.5 см. Обычно они вырастают в церуссите близ его контакта с фёникохроитом или находятся непосредственно на этом контакте. Также были отобраны зональные кристаллы фёникохроита, у которых одна половина имела оранжевый цвет, а другая, обращенная к церусситу, карминно-красный, как и «березовит». При изучении таких кристаллов под сканирующим электронным микроскопом выявлено, что оранжевая часть их однородна и представлена фёникохроитом, в то время, как карминно-красная гетерогенна. Аналогичное строение имеют и карминно-красные вроски в церуссите (рис. 2). Они состоят из трех фаз: церуссита, крокоита и фёникохроита. Автором рассчитаны содержания PbO, CrO₃ и CO₂ (мас. %) для смеси крокоита, церуссита и фёникохроита, находящихся в одинаковых количествах (табл. ан. 5). Как можно видеть, эти цифры достаточно близки к содержаниям тех же компонен-

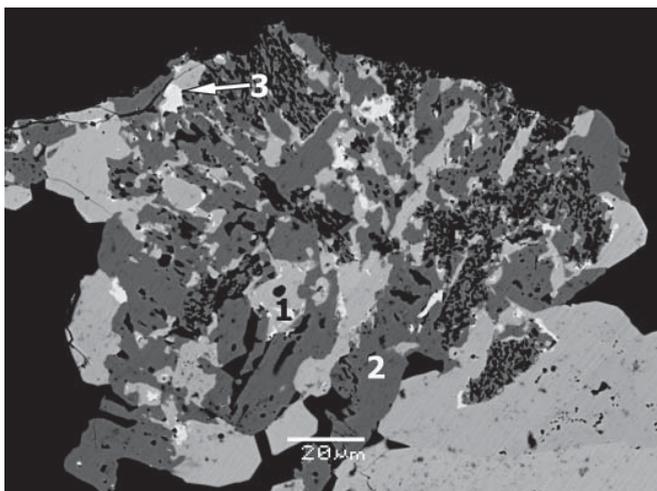


Рис 2. Фрагмент кристалла «березовита» с корродированным крокоитом (2), по которому развивается церуссит (1), и реликтами фёникохроита (3). Берёзовское месторождение. РЭМ-фото в отраженных электронах. Ширина поля 160 мкм. Образец ST-2575 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН

тов в «березовите» Я.В. Самойлова. При детальном рассмотрении этих образований можно увидеть, что крокоит в них находится в виде сильно корродированных зерен неправильной формы (рис. 1), размер которых не превышает 200 мкм; в то же время, церуссит и фёникохроит корродированными не выглядят. Церуссит обычно наблюдается в виде каймы вокруг корродированного крокоита, реже в виде отдельных вкрапленников неправильной формы, размером до 40 мкм в поперечнике (рис. 2). Развитие фёникохроита и церуссита вокруг корродированного крокоита ука-

зывает на то что в подобных агрегатах фёникохроит и церуссит скорее всего образовались в основном за счет замещения крокоита.

Таким образом, «березовит» скорее всего представляет собой достаточно сложный агрегат, состоящий из крокоита, церуссита и фёникохроита, находящихся в сопоставимых количествах. Таким образом исследованные автором образцы являются частичными псевдоморфозами фёникохроита и церуссита по крокоиту.

Благодарности. Автор благодарен Д.И. Белаковскому, И.С. Лыковой и Г.Ф. Анастасенко за содействие в работе с музейным материалом, Н.Н. Коротаевой за содействие в получении РЭМ-фотографии, а И.В. Пекову за обсуждение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-05-00276-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клейменов Д.А. Вещественный состав, условия формирования и перспективы использования зоны окисления Берёзовского золоторудного месторождения. Дис. к.г.-м.н. Екатеринбург. УГГГА. 1998. 245 с.
2. Samoilov Y.A. Beresowite, un nouveau mineral de Beresowsk en Oural. Bull. Soc. Nat. Moscou. 1897. 11: 290–291.
3. Williams S.A. The naturally occurring chromates of lead // Bull. British Museum (Natural History). Mineralogy. 1974. Vol. 2. № 8. P. 337–419.

СТРУКТУРНАЯ ВОДА В ПИРОКСЕНАХ ГАРЦБУРГИТ-ЛЕРЦОЛИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАЛА (ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ)

И.С. Чащухин, Ю.В. Шапова, М.В. Новикова, С.В. Лепеха, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург

Методом ИК Фурье спектроскопии показано, что номинально безводные силикаты, слагающие мантийные ультрамафитовые ксенолиты (шпинелевые лерцолиты в известково-щелочных и щелочных вулканиках и кимберлитах, гарцбургиты Срединно-Атлантического хребта), содержат следовые концентрации воды. Однако, практически отсутствуют данные о содержании конституционной воды в минералах из ультрамафитов складчатых областей; последние важны для формационного анализа и реконструкции геодинамической обстановки их становления, а также оценки роли воды при формировании хромитовых концентраций.

Заклученная в номинально безводных силикатах вода является важным индикатором поведения водорода в недрах Земли. Сейсмические и ИК-данные свидетельствуют о том, что мантия может содержать большой объем воды, который в масштабах геологического времени позволяет обмениваться с поверхностью Земли [Lu, Keppeler, 1997], причем этот объем сопоставим со всей массой современной гидросферы [Rauch, Keppeler, 2002]. Следовые количества воды могут существенно влиять на многие физические свойства мантии, понижая прочность и скорость сейсмических волн, увеличивая электропроводность и, тем самым, ограничивая многие важные параметры, необходимые для понимания глубинной геодинамики [Peslier et al., 2002].

Цель работы – отработка методики количественной оценки концентрации структурной воды в номинально безводных силикатах ультрамафитов складчатых областей, анализ связи ее концентрации с химическим составом минералов, степенью частичного плавления мантийного вещества, летучестью кислорода и фацией глубинности вмещающих ультрамафитов.

Объекты и методы исследования. Изучены орто- и клинопироксены, представляющие шпинелевые, плагиоклазовые и амфиболовые лерцолиты и гарцбургиты массивов Северный и Средний Крака, Нурали и Кемпирсайский. Выбор геологических объектов обусловлен близостью петрографического состава гарцбургит-лерцолитовых серий Урала с аналогичными сериями, слагающими мантийные ксенолиты, для которых имеется данные по опре-

делению содержания воды в минералах. Измерения выполнены на ИК Фурье-спектрометре Spectrum One с микроскопом MultiScope в режиме «на прохождение» в диапазоне 3000–4000 см⁻¹ (разрешение 2–4 см⁻¹), диаметр пятна 100 мкм; использованы таблетки, полученные прессованием порошков минералов с КВг, и наборы плоскопараллельных пластинок толщиной порядка 0,2 мм, вырезанных из нескольких зерен минералов и имеющих произвольную ориентировку относительно оптических осей, с последующим усреднением по методике [Kovacs et al., 2008; Sambridge et al., 2008]. Для расчета концентрации после вычитания фона использовалась площадь под кривой поглощения в диапазоне 3480–3725 см⁻¹; коэффициенты молярного поглощения приняты для клино- и ортопироксена, следуя [Bell et al., 1995], равными 7.09 и 14.84 ppm⁻¹ cm², соответственно. Выполнено сопоставление результатов для пластинок и таблеток; показано, что более высокие значения содержания воды в прессованных пробах обусловлены влиянием ее адсорбции на поглощение. Воспроизводимость определения концентрации воды для прессованных проб оценена в ± 25 и ± 9 ppm для клино- и ортопироксена, соответственно.

Результаты. Установлено, что содержание воды в клинопироксенах уральских массивов существенно выше по сравнению с ортопироксенами: в первых оно варьирует от 610 до 1670, во вторых – от 40 до 1120 ppm. Для сосуществующих пироксенов величина отношения H₂O^{срх}/H₂O^{орх} в среднем равна 2.3 ± 0.6 и близка экспериментальным данным (рис. 1). По содержанию воды пироксены гарцбургит-лерцолитовых серий Урала существенно богаче надсубдукционной серии [Peslier et al., 2002].

Показано, что содержание и соотношение воды в орто- и клинопироксенах подконтинентальных альпинотипных гарцбургит-лерцолитовых серий Урала не противоречат экспериментальным данным. В ходе декомпрессии концентрация структурной воды в пироксенах уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением содержания алюминия в их структуре вследствие кристаллизации амфибола и плагиоклаза. По сравнению с результатами экспериментов и с данными по гарцбургит-лерцолитовым сериям, слагающим ксенолиты ультрамафитов

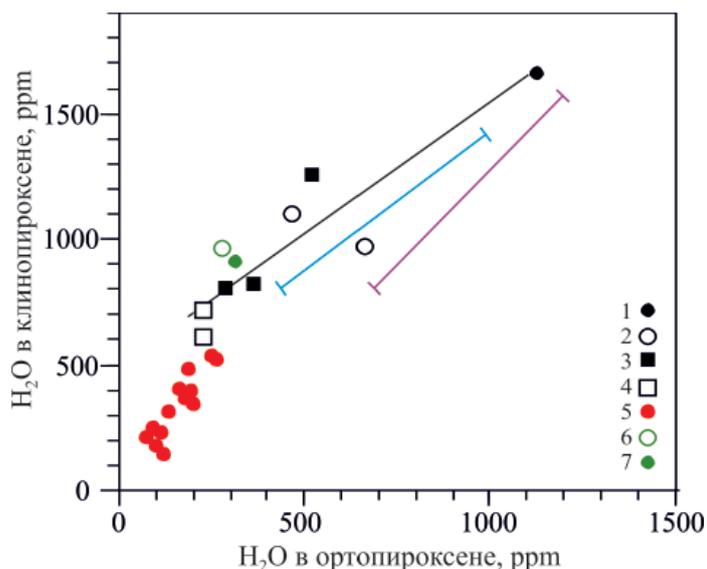


Рис. 1. Содержание структурной воды в сосуществующих орто- и клинопироксенах гарцбургит-лерцолитовых серий. 1–4 – Урал, подконтинентальные ультрамафиты шпинелевой, амфибол-шпинелевой, плагиоклазовой и амфибол-плагиоклазовой фаций; 5 – надсубдукционный клин, Мексика, США [Peslier et al., 2002]; 6–7 – данные экспериментов при давлении 6–25 и 7–40 кб [Kovács et al., 2012]. Линии: черная – усреднение для уральских образцов; синяя и лиловая – пределы содержаний H_2O по экспериментам при 30–50 и 10–20 кб [Tenner et al., 2009; Aubaud et al., 2004]

в щелочных базальтах, зависимость содержания воды в пироксенах от их состава, степени частичного плавления и редокс-состояния в уральских гарцбургит-лерцолитовых сериях «нарушены» при преобразовании шпинелевых фаций в плагиоклазовые и амфиболовые. В ходе эволюции геодинамической обстановки формирования и преобразования ультрамафитов концентрация воды в пироксенах закономерно уменьшается. На это указывают относительно высокие содержания воды в пироксенах подконтинентальных гарцбургит-лерцолитовых серий по сравнению с аналогичными породами надсубдукционного мантийного клина.

Работа выполнена в рамках программы Президиума УрО РАН проект № 15-18-5-53 «Альпинотипные ультрамафиты Урала и связанное с ними хромитовое оруденение: геохимия и изотопия редких элементов, редокс-состояние Fe, Cr-содержащих минеральных твердых растворов, минералогия микровключений» в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Aubaud C., Hauri E.H., Hirschmann M.M. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts // *Geophysical Research Letters* 2004. V. 31. Doi:10.1029/2004GL021341.
2. Bell D.R., Ihinger P.O., Rossman G.R. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes // *Amer. Miner.* 1995. V. 80. P. 465–474.
3. Kovács I., Green D.H., Rosenthal A. et al. An Experimental Study of Water in Nominally Anhydrous Minerals in the Upper Mantle near the Water-saturated Solidus // *J. Petrol.* 2012. V. 53. № 10. P. 2067–2093.
4. Lu R., Keppler H. Water solubility in pyrope to 100 kbar // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 129. P. 35–42.
5. Peslier A.H., Luhr J.F., Post J. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 201. P. 69–86.
6. Rauch M., Keppler H. Water solubility in orthopyroxene // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 143. P. 525–536. DOI 10.1007/s00410-002-0365-6.
7. Sambridge M., Gerald J.F., Kovács I., O'Neill H.S.C., Hermann J. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part I. Physical and mathematical development // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 751–764.
8. Tenner T.J., Hirschmann M.M., Withers A.C., Hervig R.L. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous peridotite partial melting. *Chemical Geology.* 2009. V. 262. P. 42–56.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

Е.С. Чиканова, О.А. Голованова, А.А. Осенняя

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского»

Введение. Взаимодействие органической и минеральной составляющих имеет определяющее значение в таких важных процессах биогенной кристаллизации, как формирование костного матрикса млекопитающих, а также зарождение и рост патогенных новообразований. Так, построение твердых тканей *in vivo* всегда происходит за счет минерального укрепления сложившейся ранее структурной матрицы – сети коллагеновых волокон. В условиях нежелательной минерализации молекулы органических веществ также могут служить центрами кристаллизации, о чем свидетельствуют исследования морфологии и текстурно-структурных характеристик физиогенных и патогенных агрегатов (костей, почечных, слюнных, зубных и других типов камней). Центром зародышей таких агрегатов чаще всего является органическое вещество, а на милли- и микро-уровнях исследования прослеживается слоистая структура: чередуются различной толщины зоны органического и минерального состава. Но до настоящего времени недостаточно изученным остается механизм взаимодействия между органическими и минеральными компонентами биологических сред в ходе физиогенного и патогенного минералообразования.

Материалы и методы.

Синтез гидроксилапатита (ГА). «Мокрый» синтез ГА осуществляли по реакции (1). $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)

Осаждение проводили путем сливания растворов нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а.) и водного раствора аммиака NH_4OH (ч.д.а.). Полученную твердую фазу анализировали методами РФА (D8 Advance, Bruker), ИК-спектроскопии (ФТ-02, МНПВО), БЭТ (Сорптомер), оптической микроскопии (XSP-104).

Сорбционный эксперимент. Навеску ГА массой 0,5 г и заливали раствором аминокислоты (АК) с $\text{pH } 6.50 \pm 0.05$ ($C_{\text{АК}} = 2\text{--}30$ ммоль/л, $V_{\text{АК}} = 25.0$ мл, глицин, серин, треонин, тирозин). Адсорбционные сосуды плотно закрывали и проводили 20 минутное встряхивание. После чего выставляли на различные временные промежутки. По истечении заданного времени растворы фильтровали через фильтр синяя лента, фотометрически определяли остаточную концентрацию аминокислот. Осадок после сорбции

высушивали в сушильном шкафу при $t = 80$ °С, затем в эксикаторе. Образцы взвешивали и изучали на оптическом микроскопе (XSP-104, ув. 100), ИК-спектроскопией (ФТ-02, МНПВО), РФА (Дрон-3).

Результаты и обсуждения.

Исследование твердой фазы методом РФА показало, что состав синтезированных образцов представлен ГА (2θ: 25.9, 31.8, 32.9 и 39.8). На ИК-спектрах четко фиксируются полосы поглощения с максимумами при 3570, 1650, 1090, 1040, 962, 630, 603 и 565 см^{-1} , соответствующие анионам PO_4^{3-} , OH^- и молекулами воды в структуре гидроксилапатита. Пики при 1040 и 1090 см^{-1} вызваны антисимметричными валентными колебаниями связей Р-О. Интенсивности с максимумами поглощения при 603 и 565 см^{-1} обусловлены трижды вырожденными валентными колебаниями связей О-Р-О. Пик 630 см^{-1} соответствует валентным колебаниям OH^- группы [Shi, 2005]. Деформационные колебания связей О-Н в молекулах структурно связанной воды и в гидроксид-ионах проявляются при 1650 см^{-1} . Кроме того, широкая полоса в области 2700–3700 см^{-1} и пик при 3570 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям Н-О-Н и OH^- , соответственно. Также можно заметить, что спектры содержат полосы поглощения CO_3^{2-} с максимумами при 1460, 1422 и 875 см^{-1} .

Исследование образцов методом оптической микроскопии показало, что образующиеся частицы представлены в виде агрегатов, характерных для ГА (рис. 1).

Методом БЭТ была рассчитана удельная поверхность ГА и ее значение составило 72,0 $\text{м}^2/\text{г}$, средний размер кристаллитов ~13 нм.

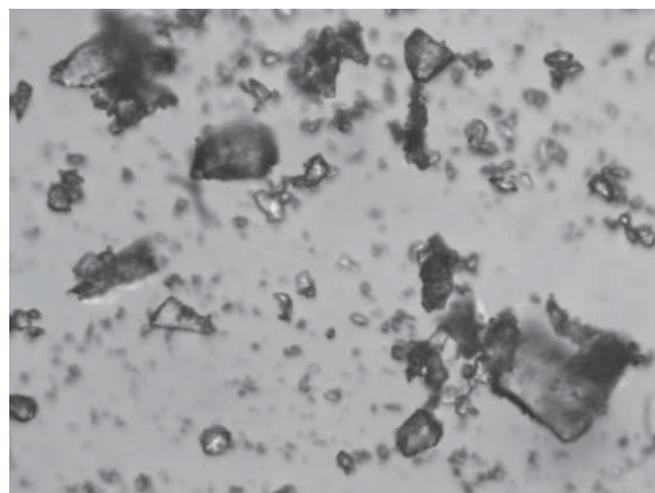
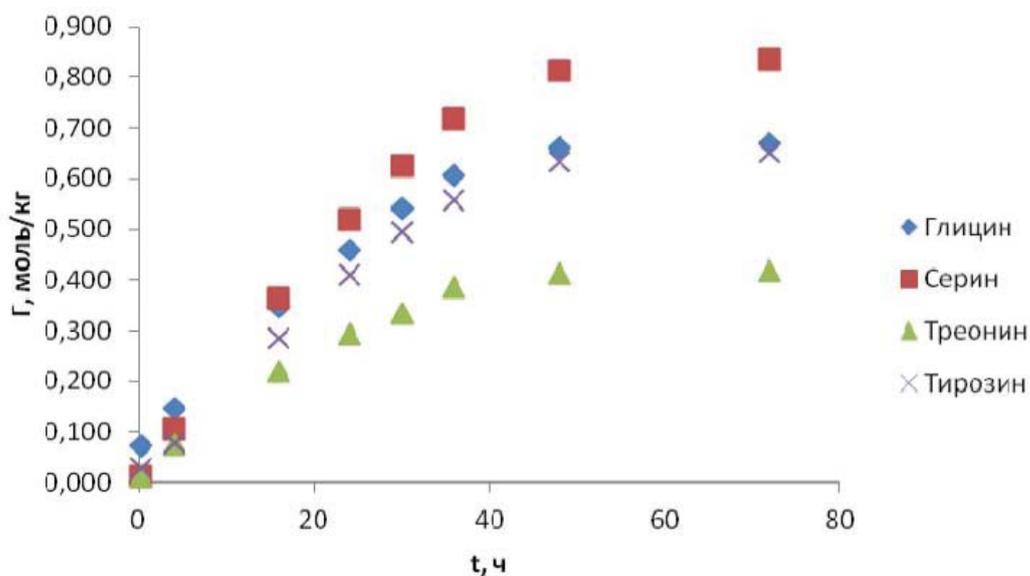
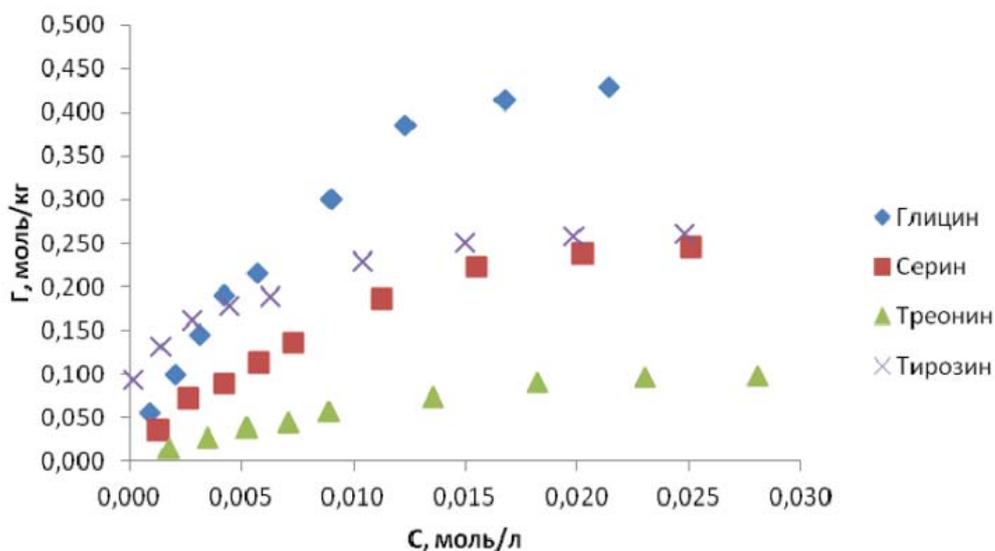


Рис. 1. Фотография ГА

Рис. 2. Зависимость величины сорбции АК на гидроксилapatите от времени контакта, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 6.50 \pm 0.05$ Рис. 3. Изотермы сорбции АК на гидроксилapatите при $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 6.50 \pm 0.05$

Согласно принятым теориям [Fleming et. al., 2001], описывающим адсорбционные явления, в определенный момент концентрация адсорбата в объеме жидкой фазы и поверхностном слое адсорбента будет оставаться неизменной, это значит, что рассматриваемая система достигнет равновесия. Для определения времени установления такого состояния и проведения адсорбционного эксперимента проведена серия опытов при разных временах контакта растворов аминокислот с концентрацией 0,020 моль/л с ГА. Результаты показывают, что время установления сорбционного равновесия составляет 48 час (рис. 2).

Для построения изотерм сорбции варьировали концентрацию аминокислот в пределах от 0,002 до 0,03 моль/л (диапазон концентрации, характерный для ротовой жидкости человека [Kawasaki et. al., 1989]) (рис. 3).

Исследуемые аминокислоты имеют лучшую корреляцию в линейных координатах изотермы Лэнгмюра ($r^2 = 0,98-0,99$).

В ИК-спектрах образцов гидроксилapatита после адсорбции с серином, $C = 0.03$ моль/л, $\text{pH} = 6.50 \pm 0.05$ малоинтенсивная полоса поглощения при 1743 см^{-1} , вероятно, соответствует колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$. Наблюдаемая узкая полоса поглощения при 1656 см^{-1} , по-видимому, относится к деформационным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$ в аминах и ионах типа NH_3^+ . Регистрируемые полосы поглощения при 1347 и 1412 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в структурных фрагментах типа $-\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$, а также симметричным деформационным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$ в ионах типа NH_3^+ . Следует отметить, что, кроме того, в ИК спектрах данного образца дополнительно регистрируются полосы поглощения в

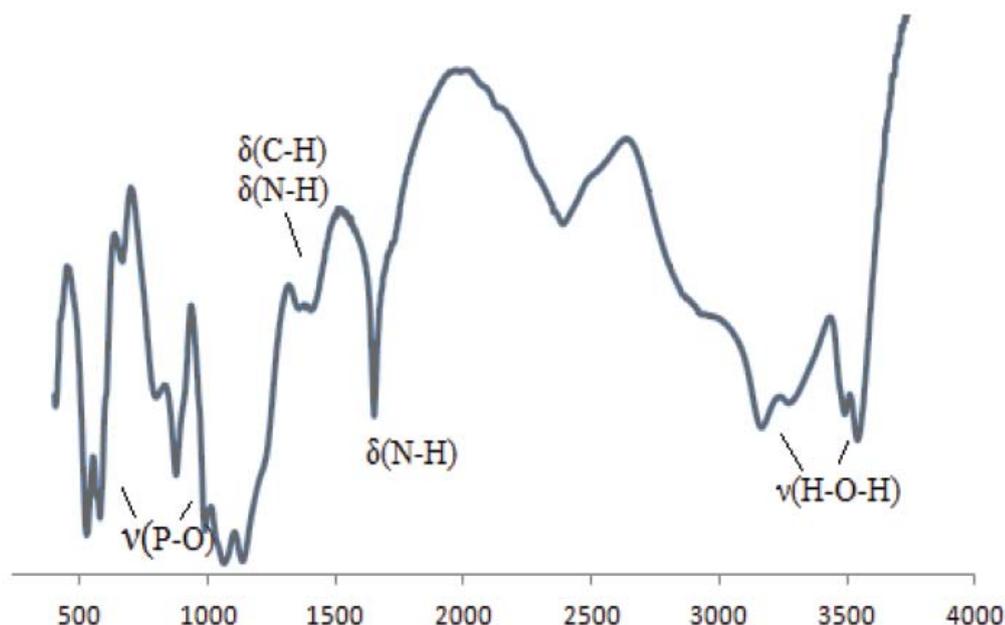
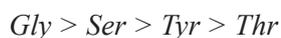


Рис. 4. ИК-спектры образцов гидроксилапатита после адсорбции с серином, $C = 0.03$ моль/л, $pH = 6.50 \pm 0.05$

областях колебаний связей P-O ионов PO_4^{3-} . Указанные изменения могут быть обусловлены химическим взаимодействием молекулы серина и фосфат-иона.

Сравнивая между собой поверхностно-активные свойства аминокислот при их сорбции на гидроксилапатите их можно расположить в ряд по уменьшению величины сорбции:



Аналогичный ряд получен при расчете изменения энергии Гиббса. Меньшее значение характерно для глицина. В условиях эксперимента в водном растворе исследуемые аминокислоты присутствуют в основном в виде заряженных частиц, способных сорбироваться как на положительных, так и на отрицательных областях поверхности кристаллов гидроксилапатита.

Заключение.

Таким образом, в ходе эксперимента получены образцы гидроксилапатита. Проведен сорбционный

эксперимент порошка ГА с аминокислотами (глицин, серин, треонин, тирозин). Установлено, что равновесие устанавливается за 48 часов. Наибольшая величина сорбции характерна для глицина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shi J. Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: decomposition and transformation of carbonate groups // *Eur. J. Miner.* 2005. V. 17. P. 769–775.
2. Fleming D.E., Bronswijk W, Ryall R.L. A comparative study of adsorption aminoacids on to calcium minerals found in real calculi // *Clinical Science.* 2001. № 101. P. 159–168.
3. Kawasaki A., Kawano K., Terada Y., Hirayasu R. Interaction of hydroxyapatite with aminoacids // *Nihon Hatetsu Shika Gakkai Zasshi.* 1989. V. 33. № 3. P. 522–529.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЯДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

А.П. Шаблинский^{1,2}, С.Н. Волков², Р.С. Бубнова^{1,2}, С.К. Филатов¹, И.А. Дроздова²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, shablinskii.andrey@mail.ru

²Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

Ряд твердых растворов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ синтезирован методами кристаллизации из расплава при температурах 1200–800 °С и твердофазных реакций при температурах 700–600 °С. Легирование Eu^{3+} проводилось по формуле $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:y\text{Eu}$ ($y = 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$). На рентгенограммах присутствовало характерное гало, позволяющее говорить о том, что образцы помимо основной фазы содержали и аморфную фазу. Соединение $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ было получено и исследовано в [1].

Твердые растворы кристаллизуются в ромбической сингонии (*Pmna*). Кристаллическая структура состоит из изолированных борокислородных треугольников BO_3 , располагающихся в основном в плоскости *cb*. Три позиции для катионов заселены следующим образом: в *M1* и *M2* Sr смешивается с Bi, позиция *M3* заселена Ba. Примечательно, что позиции *M1* и *M2* расщеплены на висмутовые и стронциевые подпозиции, при этом висмутовые полиэдры представлены искаженными семивершинниками, что может свидетельствовать о стереоактивности неподеленной электронной пары Bi^{3+} . Полиэдры стронция и бария представлены изометричными восьмивершинными полиэдрами.

Термическое расширение твердых растворов исследовали методом порошковой терморентгенографии от комнатной температуры до 800 °С, шаг 25 °С. Параметры элементарной ячейки для всех температур были рассчитаны в программе Toras, а характеристические поверхности тензоров термического расширения – в программе Theta to Tensor.

При температуре 450 °С начинается кристаллизация $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ из аморфной фазы. Термическое расширение твердых растворов минимально в плоскости *cb*, что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов. В этой плоскости преимущественно расположены борокислородные треугольники BO_3 , с чем и связан такой характер расширения.

Для серии образцов крайних членов ряда, допированных Eu^{3+} , сняты спектры люминесценции и возбуждения люминесценции. По спектрам возбуждения люминесценции можно сделать вывод, что чем выше содержание Eu^{3+} , тем интенсивнее люминесценция и тушения люминесценции до $y_{\text{Eu}} = 0.1$ не происходит для $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, в то время как для $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ выявлено снижение интенсивности люминесценции для точки с концентрацией $y_{\text{Eu}} = 0.1$. Установлено, что соединение $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ обладает собственной люминесценцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Volkov S. N., Bubnova R. S., Filatov S. K. and Krivovichev S. V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ // Z. Kristallogr. 2013. №228. P. 436–443.
2. Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Программа Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии – TetraToTensor, Свидетельство о гос. регистрации за № 2011615363, 2011.

ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА ЖИЛЫ ТОЛСТИХА (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ И ICP-OES

М.В. Штенберг¹, Н.Н. Анкушева^{1,2}, Р.Т. Зайнуллина¹, П.А. Ардышев¹

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, shtenberg@mineralogy.ru

²Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

Кварцевая жила Толстиха является структурным элементом Наилинского месторождения золота. Расположена она в 35 км севернее г. Миасса, в 1.5 км западнее пос. Наилы. Жила залегает на контакте небольшого массива габбро с крупным массивом Больших Таловских гор, сложенного серпентинизированными дунитами, перидотитами и пироксенитами. Размер жилы более 1 км по простиранию и до 50 м по ширине. На глубину она прослежена до 450 метров. На юго-западном контакте жилы, в ее средней части находится золото-сульфидная залежь со средней мощностью 16 м, прослеженная до глубины 200–250 м и отработанная до глубины 50 м карьером и подземными горными выработками. Оруденение залежи представлено золотосодержащим пиритом, реже халькопиритом в прожилках кварцевого, кварц-карбонатного и кварц-альбитового состава. По своим масштабам жила Толстиха представляет собой крупное месторождение жильного кварца Урала [Анфилогов и др., 2012].

Целью настоящего исследования являлась комплексная характеристика качества кварца жилы Толстиха как сырья для получения высокочистого кварцевого стекла и оценка условий образования кварца. Объектами исследования выступали образцы первично-кристаллизованного молочно-белого кварца жилы Толстиха. Из образцов были изготовлены плоскополированные пластинки толщиной ~ 0.3 мм, а также получена крупка фракции 0.2–0.4 мм.

Регистрация инфракрасных спектров выполнялась на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet-6700 Thermo Scientific. Для зарегистрированных спектров была выполнена процедура коррекции базовой линии, и полученные спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения (оптическую плотность) с нормировкой на толщину образца. Обработка спектров производилась с помощью программного пакета OMNIC Thermo Nicolet и программы Peakfit. Методика обработки и используемые коэффициенты пересчета детально описаны в работе [Штенберг, 2014]. Коэффициенты экстинкции для расчета концентрации молекулярной воды и OH-группировок взяты из работ Катца и Кроненберга [Kats, 1962; Kronenberg, 1994]. В виду отсутствия

коэффициента экстинкции для CO₂ в кварце были взят соответствующий коэффициент для силикатных стекол 1010 ± 60 л·моль⁻¹·см⁻¹ [Grzechnik et al., 1996; Moore et al., 2000]. Относительная погрешность при определении концентрации воды составляет 25 %.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES Varian 720-ES Axial) были определены содержания основных микроэлементов в кварце. Измерения производились в трех параллелях, стандартное отклонение составляло 5 отн. %. Наибольший интерес представляют Al, Li, Na, K, так как именно они оказывают значительное влияние на качество кварцевого сырья. В то же время колебания группировок Al-O(H, Li, Na, K) хорошо проявляются на ИК спектрах, что позволяет проводить корреляцию между двумя методами.

Микротермометрические данные получены в микрокриотермокамере THMSG-600 (Linkam), позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале -196 до +600 °С, с микроскопом Olympus BX51 (Геологический факультет ЮУрГУ, г. Миасс). Управляющее программное обеспечение Link-Sys V-2.39. Точность измерений ±0.1 °С в интервале температур -20...+80 °С и ±1 °С за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик [Борисенко, 1977]. Температуры гомогенизации фиксировались в момент исчезновения газового пузырька при нагревании препарата в термокамере и приняты за минимальные температуры минералообразования [Реддер, 1987]. Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристаллических фаз [Bodnar, Vityk, 1994]. Для исследования флюидных включений использовались образцы (5 шт.) средне-крупнозернистого молочно-белого, участками прозрачного кварца с размером зерен до 1–2 см.

Результаты ИК спектроскопических исследований показывают, что содержание молекулярной воды в кварце изменяется от 400 до 1500 ppm, концентрация гидроксильных группировок, связанных с алюминием, от 1 до 7 ppm, а содержание углекислого газа – от 20 до 180 ppm. Наблюдается положительная корреляция между содержанием молекулярной

воды и углекислого газа. Методом ICP-OES получены концентрации основных элементов примесей в кварце. Концентрация Al, в среднем, составляет 15 ppm, содержание щелочных металлов – до 10 ppm.

Флюидные включения в кварце жилы Толстиха ранее были описаны Л.Я. Кабановой в работе [Анфилогов и др., 2012]. В наших образцах по внешнему виду выделено 3 типа двухфазных флюидных включений и один тип однофазных включений.

Включения 1 типа крупные объемные, размером порядка 30 мкм, часто темные, с кристаллографическими очертаниями, газовый пузырек крупный, достигающий 30–40 % объема включения. Их гомогенизация происходила в газовую фазу. Определения температур эвтектики были затруднены из-за затемненного содержимого включений, возможно, это связано с толщиной препарата. Включения расположены обособленно, приурочены к центральным частям зерен кварца.

Включения 2 типа светлые, плоские, размером до 15–20 мкм, вытянутой формы, реже изометричные, иногда со сложными границами, газовые пузырьки некрупные, занимающие 15–20 % объема включения. Включения расположены также в центральных частях зерен кварца. Гомогенизируются в жидкую фазу.

Включения 3 типа также светлые, размером порядка 10 мкм, с четкими темными границами, преобладают округлые формы с плавными границами, приурочены к границам зерен кварца, иногда к цепочкам вторичных мелких однофазных включений, но крупнее размером и несгруппированы. Гомогенизируются в жидкую фазу. По количественному соотношению этот тип включений преобладает в образцах кварца. Кроме того, в кварце присутствуют однофазные светлые существенно водные включения (4 тип) – часто формируют цепочки, трассирующие трещины в кварце, имеют размеры порядка 5 мкм, округлую форму. Это тип включений не исследовался.

Микротермометрические исследования показывают, что эвтектика включений всех типов происходила в диапазоне $-21.0 \dots -21.5$ °C. Это свидетельствует о том, что во флюиде преобладает NaCl с незначительным количеством других солей. Кроме этого, для включений 1 и 2 типов установлены значения $-22.9 \dots -23.5$ °C, указывая на присутствие KCl-содержащей водной фазы.

Включения 1 типа характеризуются температурами плавления льда от -3.9 до -6 °C и соленостью 6.3–9 мас. % NaCl-экв. Включения 2 типа имеют близкие температуры плавления льда и соленость ($-4 \dots -6.3$ °C и 6.4–9.6 мас. % NaCl-экв., соответственно). Соленость включений 3 типа варьирует от 3.3 до 6.5 мас. % NaCl-экв. (температуры плавления льда $-2 \dots -4$ °C).

Для всех типов включений наблюдаются узкие диапазоны температур гомогенизации: включения 1 типа гомогенизировались в газовую фазу в диапазоне от 248 до 271 °C; включения 2 типа – в жидкую фазу при температурах от 250 до 280 °C, а включения 3 типа – при 200–230 °C.

Температуры гомогенизации включений имеют бимодальное распределение, т.е. есть высокотемпературная (1 и 2 типы), и более низкотемпературная группа включений (3 тип). Кроме того, наличие включений 4 типа (водные) в цепочках в кварце означает их захват при низких температурах, как правило, менее 50 °C [Goldstein, Reynolds, 1994]. Таким образом, вероятно флюиды захватывались непрерывно по мере их охлаждения до близповерхностных температур.

Изменение концентраций растворов может быть связано со смешением между более высоко- с низкосольными растворами (метеорными?) или между NaCl- и KCl-обогащенными флюидами [Wilkinson, 2001].

Результаты ИК спектроскопии и ICP-OES позволяют, несмотря на довольно высокое содержание молекулярной воды и углекислого газа, рекомендовать кварц жилы Толстиха для получения кварцевого стекла высокой степени чистоты.

Дальнейшая работа будет направлена на расширение методов, в частности, планируется получение результатов газовой хроматографии, что позволит провести корреляцию с ИК спектроскопией. Для уточнения природы циркулирующих растворов на жиле Толстиха необходимо продолжение термобаро-геохимических исследований с применением современных методов изучения состава индивидуальных флюидных включений

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-05-31330).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Насыров Р.Ш., Штенберг М.В., Лебедев А.С., Рыжков В.М., Ардышев П.А. Геологическое строение, петрография и технологические характеристики кварца месторождения «жила Толстиха» // Разведка и охрана недр, 2012, № 12, С. 12–17.
2. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1997. № 8. С. 16–28.
3. Реддер Э. Флюидные включения в минералах: в 2-х т., 1987. Т. 1. Пер. с англ. М.: Мир. 560 с.

4. Штенберг М.В. Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце уральских месторождений кварцевого сырья // Литосфера. 2014. № 3. С. 102–111.
5. Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena, 1994. P. 117–130.
6. Goldstein R.H., Reynolds T.J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course 31. Society for Sedimentary Geology, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., 1994, 199 p.
7. Grzechnik A., Zimmermann H.D., Hervig R.L., King P.L., McMillan P.F. FTIR micro-reflectance measurements of the CO₃^{2±} ion content in basanite and leucitite glasses // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. Vol. 125. P. 311–318.
8. Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Res. Rep. 1962. Vol. 17. P. 201–279.
9. Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Rev. Mineral. 1994. Vol. 29. P. 123–176.
10. Moore G., Chizmeshya A., McMillan P.F. Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO₂ concentration in rhyolitic glasses // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. Vol. 64. №. 20. P. 3571–3579.
11. Wilkinson J.J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // Lithos, V. 55. 2001. P. 229–272.

СУЛЬФИДЫ ИЗ УЛЬТРАМАФИТОВ ОФИОЛИТОВ: СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

А.Н. Юричев

Томский государственный университет, г. Томск, juratur@sibmail.com

Ультрамафитовые массивы дунит-гарцбургитового состава, входящие в состав офиолитовых комплексов, являются составной частью мафит-ультрамафитовых поясов складчатых областей. В последние несколько десятилетий они привлекают большое внимание широкого круга исследователей как с позиции генезиса, учитывая их мантийную природу образования и связь с ранними этапами развития складчатых сооружений, так и с позиции рудоносности (хромитоносностью, асбестоносностью, никеленосностью латеритного типа и включением благороднометаллической минерализации и ЭПГ). Однако к настоящему времени спорность многих аспектов петрологии ультрамафитов офиолитов обусловлена недостаточной изученностью этих интереснейших образований. В частности, слабая проработанность минералогических аспектов данных массивов не дает возможности обобщения этих объектов на минералогическом уровне.

Из рудной минерализации, отмечаемой в реститовых ультрамафитах, только минералогия хромшпинелидов является в настоящее время наиболее хорошо изученной, другие рудные минералы, в частности, сульфиды – в литературе освещены значительно слабее.

Трудности в диагностике сульфидов связаны с их крайне малыми размерами (10–40 мкм, очень редко – до 2 мм), а также с их очень незначительным содержанием в породах – от 0,01 до 0,2 %. С привлечением рентгеноспектрального микроанализа на электронном сканирующем микроскопе «Tescan Vega II LMU», оборудованном энергодисперсионным и волнодисперсионным спектрометрами в ЦКП «Геохимия природных систем», ТГУ (г. Томск) выполнено изучение сульфидной минерализации в реститовых ультрамафитовых массивах Восточного и Западного Саянов и Тывы. В ходе данного исследования среди сульфидов установлены: пентландит, никелистый пентландит, никель-кобальтистый пентландит, кобальтпентландит, миллерит, хизлевудит, железистый хизлевудит.

Пентландит и его химические разновидности отмечаются в виде единичных зерен с общим содержанием в породе до долей процента. Минерал образует обособленные мелкие трещиноватые зерна

прямоугольной, округлой формы размером до 0,2 мм по границам зерен оливина и мельчайшие (до 0,03 мм), чаще треугольные выделения внутри зерен хромшпинелидов (рис. 1, а, б). В самостоятельных зернах прослеживается весьма отчетливая октаэдрическая спайность, по системе (111). Цвет минерала бело-желтый, отражательная способность высокая. Он нередко наблюдается в ассоциации с миллеритом и хизлевудитом, иногда образует сростки с магнетитом и аваруитом. В отдельных аншлифах вокруг зерен пентландита отмечается развитие гематитовой «рубашки» (рис. 1, б).

Химический состав собственно пентландита близок своей стехиометрической формуле и одинаков как в самостоятельных зернах, так и во включениях (табл. 1). В его составе наблюдается широкий изоморфизм между железом, никелем и кобальтом, что позволяет выделить никелистые (роль Ni возрастает до ~ 38 %) и никель-кобальтистые (содержание Co возрастает до ~ 5 % при значениях Ni ~ 40–41 %) разновидности. Выделено несколько зерен, отнесенных по химическому составу автором к кобальтпентландиту $(Co, Ni, Fe)_9S_8$.

Миллерит распространен широко и отмечается в основной массе породы в виде самостоятельных округлых, удлинённых зерен или в виде зернистых агрегативных выделений размером до 0,15 мм в ассоциации с пентландитом и хизлевудитом, нередко в составе гематитовой массы (рис. 1, б, з–е). Выделения характеризуются корродированными границами, неправильной формой, латунно-желтым цветом в отраженном свете и невысоким рельефом. Химический состав минерала близок своей стехиометрической формуле, в отдельных анализах отмечается примесь кобальта до 1,79 % и железа до 1,98 % (табл. 1).

Хизлевудит явился широко распространенным сульфидом и отмечен повсеместно во всех пробах исследованных ультрамафитов. Он встречается в виде мелких желтовато-кремовых в отраженном свете агрегативных включений неправильной формы, заполняющих трещинки в зернах хромшпинелидов (рис. 1, в), а также, преимущественно, в виде рассеянной вкрапленности самостоятельных мелких зерен размером до 0,05 мм в интерстициях между зернами оливина и хромшпинелида (рис. 1, д–е).

Таблица 1. Средний химический состав сульфидных минералов, вес. %

Минерал	Объект	Ni	Co	Fe	Cr	S
Пентландит	Эргакский	32,29	1,76	32,73	–	33,21
Никелистый пентландит	Эргакский	37,74	1,45	27,83	–	32,98
Никель-кобальтистый пентландит	Эргакский	40,77	4,22	21,86	–	33,14
Кобальтпентландит	Эргакский	23,82	25,35	17,37	–	33,46
Миллерит	Агардагский	65,26	1,79	0,38	–	34,29
	Эргакский	64,41	0,59	0,15	–	35,22
Хизлевудит	Агардагский	71,90	–	–	–	28,10
	Калнинский	70,95	0,55	0,92	1,13	27,36
	Эргакский	74,16	–	–	–	25,84
Железистый хизлевудит	Эргакский	65,15	0,89	4,28	–	29,67

Примечание: цифры, выделенные курсивом – элемент отмечается не повсеместно, тах содержание.

Минерал обычно наблюдается в ассоциации с миллеритом и нередко по периферии замещается последним. По химизму изученный хизлевудит отличается от его стехиометрического состава несколько пониженным содержанием никеля при повышенном содержании серы. В химическом составе часто отмечается примесь железа (0,23–1,43 %), реже – кобальта (0,04–0,55 %). В хизлевудитах из ультрамафитов Калнинского массива в химических составах выявлена примесь хрома (0,90–1,71 %), что, по мнению автора, объясняется «заражением» минерала присутствующим в нем тонкодисперсным хромитом. В ультрамафитах Эргакского массива выявлены зерна хизлевудита с высоким содержанием железа (до 12,2 %), которые автором были отнесены к железистому хизлевудиту.

Проведенные исследования показывают, что преобладающими акцессорными сульфидными минералами ультрамафитов офиолитовых комплексов являются сульфиды Fe, Ni и Co. По химическому составу и типоморфным особенностям выявленные сульфиды можно разделить на две генерации, которые связаны с различными процессами становления и преобразования вмещающих их ультрамафитов.

Сульфиды первой генетической группы являются «первично мантийными» и отмечаются преимущественно в неизмененных (не затронутых метаморфизмом) реститовых ультрамафитах в виде включений в хромшпинелидах, а также мелких самостоятельных рассеянных зерен в основной матрице породы. К ним среди относятся собственно пентландиты. Другие исследователи [Макеев, 1992; Щербакова, 2000] на примере альпинотипных

ультрабазитов Полярного Урала, к данной группе, помимо собственно пентландита, также относят: пирит, троилит, никелистый троилит, халькопирит, железистый пентландит, медистый пентландит, купропентландит, а также малосульфидные фазы железа, никеля и меди: $(\text{Fe}_2\text{Cu})_3\text{S}_2$, $(\text{Fe}, \text{Cu})_3\text{S}_2$, $(\text{Cu}_2\text{Fe})_3\text{S}_2$, $(\text{Fe}_2\text{Ni})_3\text{S}_2$.

Сульфиды второй парагенетической ассоциации отмечены во всех исследованных в работе объектах и представлены никелистым и никель-кобальтистым пентландитами, кобальтпентландитом, миллеритом, хизлевудитом и железистым хизлевудитом. Их формирование, очевидно, связано с процессом аутометаморфической α -лизардитизации ультрамафитов в зеленосланцевую фацию регрессивного регионального метаморфизма, когда высвобождавшиеся при серпентинизации оливинов и пироксенов никель и кобальт соединялись с серой гидротермальных растворов и кристаллизовались в виде сульфидов системы Fe-Ni-Co-S. Металлогеническая особенность и химизм этих образований состоит в том, что во второй генерации присутствуют в основном сульфиды никеля и железа (при подчиненной роли последнего) с высокой изоморфной примесью кобальта и почти полностью отсутствуют или крайне редко встречаются медьсодержащие фазы сульфидов. При этом также характерной чертой сульфидного парагенезиса второй генерации является широкое развитие процессов взаимодиффузии компонентов на границах срастаний зерен разных минералов, что приводит к образованию редких разновидностей сульфидных минералов: никелистого пентландита, никель-кобальтистого пентландита, железистого хизлевудита и других.

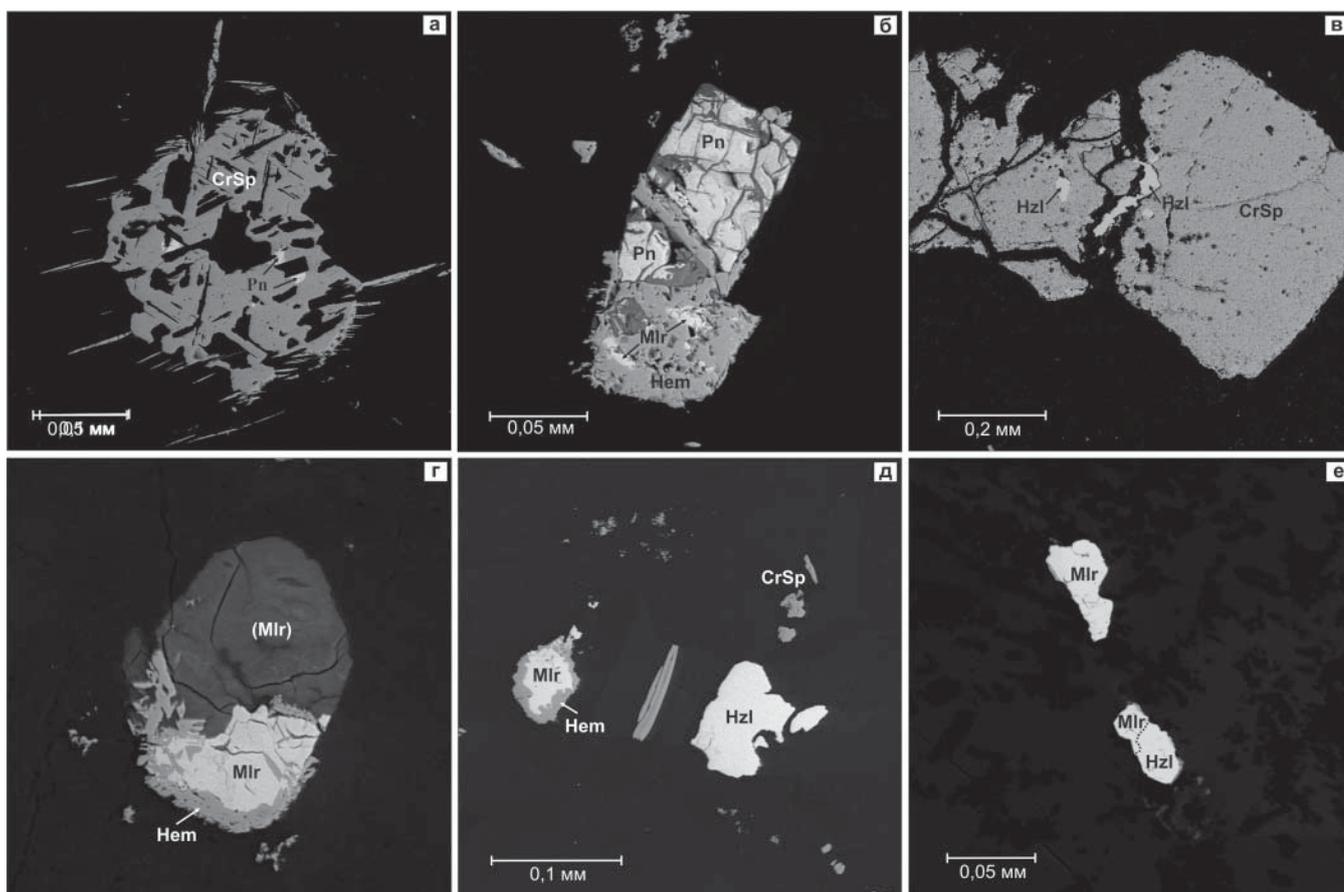


Рис. 1. Акцессорная сульфидная минерализация из реститовых ультрамафитов Восточного и Западного Саянов, республики Тыва: *а* – выключения «первично мантийного» пентландита в зерне хромшпинели (Идарский массив); *б* – зерно «первично мантийного» пентландита в основной силикатной массе породы (Идарский массив) *в* – агрегативные включения хизлевудита, «залечивающие» трещинки в зернах хромшпинелидов (Калнинский массив); *г* – не полностью скрытое шлифовкой самостоятельное зерно миллерита, замещаемое гематитом (Эргакский массив); *д–е* – выделения миллерита и хизлевудита и взаимоотношение между ними в основной матрице породы (Идарский массив и Агардагский массив соответственно). *Pn* – пентландит; *Hzl* – хизлевудит; *Mlr* – миллерит; *CrSp* – хромшпинель; *Hem* – гематит

ЛИТЕРАТУРА

1. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала: Наука. СПб.: Наука, 1992. 197 с.
2. Щербакова А.В. Геологическое строение и особенности попутной сульфидной минерализации хромитовых месторождений Полярного Урала: автореф. дис. ... к.г.-м.н. Москва, 2000. 22 с.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД БОРОСИЛИКАТА $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

В.А. Юхно¹, С.Н. Волков¹, А.В. Поволоцкий², Р.С. Бубнова^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, valenti.grigoreva@gmail.com

Одной из актуальных областей использования боросиликатов щелочноземельных металлов является их применение в качестве люминофоров. Известны 3 боросиликата кальция ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ и $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$), однако люминесцентные свойства были изучены только для данбурита, активированного Eu^{2+} [Juwari, White, 2012].

Высокотемпературный полиморф $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ при 700 °С кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $Pna2_1$: $a = 12.1025(4)$, $b = 5.2676(1)$, $c = 3.7132(1)$ Å, $V = 236.71(1)$ Å³ [Veron E. et al., 2013] по данным синхротронной и нейтронной дифракции.

Нами, методом кристаллизации из расплава, синтезирован образец состава $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, который при комнатной температуре имеет сверхструктуру: моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/m$, $a = 10.3874(10)$ Å, $b = 3.6234(3)$ Å, $c = 24.408(2)$ Å, $\beta = 91.811^\circ$, $V = 918.202$ Å³. По данным терморентгенографии при 500 °С происходит полиморфный переход моноклинный \leftrightarrow высокотемпературный ромбический полиморф с исчезновением сверхструктуры.

С целью поиска новых люминофоров полученное соединение допировали ионами иттербия. С увеличением содержания ионов Yb^{3+} наблюдается переход от моноклинной ячейки к ромбической по данным порошковой рентгеновской дифракции: при введении малых количеств Yb^{3+} ($x = 0.0075$; 0.01; 0.0125) сохраняется моноклинная сингония; образец с $x_{\text{Yb}} = 0.1$ является смесью моноклинной и ромбической фаз; при увеличении x_{Yb} до 0.3 фаза становится ромбической, подобной высокотемпературному полиморфу $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, т. е. при замещении $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ происходит фазовый переход, как и при повышении температуры.

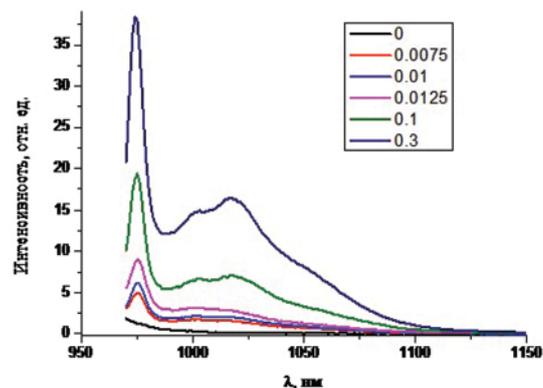


Рис. 1. Спектры люминесценции при накачке 950 нм

Спектры люминесценции, а также кинетика люминесценции измерялись при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3. На рисунке 1 представлены спектры люминесценции образцов при накачке 950 нм.

Люминесценция на длине волны 975 нм соответствует переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. время жизни уровня ${}^2F_{5/2}$ не меняется при изменении концентрации иттербия в пределах погрешности.

Рентгенографические эксперименты осуществлялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

ЛИТЕРАТУРА

1. Juwari H.K., White W.B. Hydrothermal synthesis of Eu^{2+} -activated borosilicate phosphors with the danburite structure. // Mater. Lett. 2012. Vol. 88. P. 16–18.
2. Veron E. et al. Synthesis and Structure Determination of $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$: A New Calcium Borosilicate // Inorg. chem. 2013. T. 52. №. 8. P. 4250–4258.

Научное издание

**МИНЕРАЛЫ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА,
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Материалы VII Всероссийской молодежной научной конференции

Ответственный редактор: Вотяков С.Л.

Технический редактор: Киселева Д.В.

Компьютерная верстка: Одинцова А.Ю.

Тираж: 100 экз.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ фирмы PerkinElmer

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



NexION® 350 серия ИСП-МС

Иновационные ИСП-МС спектрометры серии NexION® обеспечивают непревзойденные пределы обнаружения и производительность в анализе любых матриц. Скорость сбора данных в 10-30 раз выше, чем у любого прибора на рынке. Это позволяет решать новые необычные для ИСП-МС задачи, например, определять состав наночастиц и их распределения по размерам, или напрямую работать с растворами любой концентрации. Управляются ПО Syngistix™ for ICP-MS.



Optima® 8X00 серия ИСП ОЭС

Благодаря применению передовых технологий в этих приборах создается и поддерживается устойчивая плазма даже при потоке аргона всего 8 л/мин, что почти вдвое меньше объема, необходимого другим системам ИСП. Optima 8X00 имеет лучшие на рынке точность, производительность, рентабельность. Уникальная многокомпонентная спектральная коррекция MSF обеспечивает наилучшее разрешение. Спектрометры управляются с помощью ПО Syngistix™ for ICP с подсказками на русском языке.



PinAAcle™ 900 серия AAC

Серия PinAAcle™ – это инновация от мирового лидера в атомной спектроскопии и идеальный выбор для получения высокой производительности и лучших пределов обнаружения. Это автоматические AAC с пламенным и/или электротермическим атомизаторами, с дейтериевой или Зеемановской коррекцией фона. Использование оптоволоконной технологии повышает светопередачу и чувствительность. Управляются с помощью ПО Syngistix™ for AA с подсказками на русском языке.



PinAAcle™ 500

Первый в мире полностью коррозионноустойчивый пламенный атомно-абсорбционный спектрометр, анализирующий даже очень агрессивные растворы. Прибор с истинно двухлучевой оптикой и дейтериевой коррекцией фона, имеет встроенный ПК, выносной сенсорный экран и ПО Syngistix Touch™ с простым и понятным интерфейсом – три клика от задания параметров до анализа. При необходимости спектрометр может быть укомплектован внешним ПК с ПО Syngistix™ for AA.

ХРОМАТОГРАФИЯ



Clarus SQ 8 ГХ/МС, AxION iQT ГХ/МС/МС

Clarus SQ8 имеет высокую чувствительность и стабильность, обеспечивая великолепные пределы обнаружения с помощью детектора Clarifi™ и уникального источника SMARTsource™. AXION®iQT™ - революционный прибор, сочетающий возможности тройного квадруполя (TQ) для количественного анализа, с точным определением масс время-пролетным масс-спектрометром (TOF). Такой гибридный прибор представляет собой гибкую и надежную платформу, удовлетворяющую потребностям любой лаборатории.



TurboMatrix™

Лидирующие на рынке дозаторы равновесного пара с концентрирующей охлаждаемой ловушкой или без нее, а также термодесорберы TurboMatrix – очевидный выбор для анализа летучих компонентов в любых образцах. Вне зависимости от бренда и модели газового хроматографа Вы имеете возможность получить от PerkinElmer проверенную и надежную технологию подготовки проб для ввода летучих компонентов в газовый хроматограф.



Altus™ - жидкостные хроматографы

Специалистам, желающим получить и высокую производительность и высокое разрешение, нужна система Altus UPLC, которую отличают прекрасные рабочие характеристики, низкий расход растворителя и оптимизированный путь элюента. Требованиям современных лабораторий отвечает и Altus HPLC. Обе системы имеют полный набор методов детектирования, включая МС, и управляются ПО Empower®3, в которое заложена вся функциональность, необходимая пользователю любого уровня подготовки.



AxION 2 TOF MC, DSA-TOF MC

AxION®2 TOF MC сочетает скорость и специфичность, дающие непревзойденные возможности идентификации и количественного определения в образце как целевых, так и неизвестных компонентов. Система прямого анализа DSA™ для AxION 2 TOF превращает его в «супер детектор», позволяющий получить легко и быстро результат самого сложного анализа буквально за секунды. Нет необходимости в хроматографическом разделении, методически просто и нет затрат времени, растворителей и энергии на пробоподготовку.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Spectrum Two™

Надежный и максимально простой в эксплуатации прибор, подходящий как для лабораторий, так и для полевых исследований. Лёгкость работы обеспечивается интуитивно-понятным программным обеспечением Spectrum на русском языке. Широкий выбор аксессуаров и профессиональное методическое обеспечение позволяют применять Spectrum Two в самых разных областях промышленности (например, фармакопея, полимеры, нефтепродукты, масла, пищевые жиры) и науки.



LS 45/55

Универсальные люминесцентные спектрометры могут работать в режимах флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции. Высокая точность и воспроизводимость измерений достигается использованием импульсной ксеноновой лампы, голографических решеток в монохроматорах, а также различных приставок и приспособлений.



Frontier™

Линейка ИК-Фурье спектрометров Frontier - это универсальная и мощная платформа для решения самых разнообразных задач в области ИК-спектроскопии. Возможности работы в различных диапазонах (ближнем, среднем и дальнем ИК), широкий выбор приставок, работа с ИК-микроскопами серии Spotlight и системы ИК-изображения Spotlight 400, интеграция в состав систем совмещенного анализа позволяют подобрать наиболее оптимальное и надежное решение задач для Вашей лаборатории.



LAMBDA UV/Vis/NIR

Спектрофотометры Lambda - это признанный лидер в области оптических измерений. Приборы для рутинного анализа - Lambda 265/365/465 - это надежные и простые в эксплуатации спектрометры, обладающие высокой производительностью и отличными метрологическими характеристиками. Модели 265 и 465 - диодноматричные спектрометры, 365 - двухлучевой спектрометр. Прецизионные спектрофотометры Lambda 650/750/850/950/1050 - это превосходные приборы для высокоточных измерений оптических свойств различных материалов.

ТЕРМОАНАЛИЗ



DSC 4000/6000/8000/8500

Фирма PerkinElmer - единственная в мире, предлагающая ДСК как по традиционной схеме сравнения тепловых потоков (DSC4000/6000), так и по запатентованной схеме компенсации мощностей (DSC8000/8500), позволяющей реализовать преимущества технологии высокоскоростной ДСК HyperDSC. Приборы имеют встроенные контроллеры газовых потоков и позволяют решать любые задачи в области высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии.



STA 6000/8000, TGA 4000/8000

Универсальные синхронные термоанализаторы (STA 6000/8000) и термовесы (TGA 4000 /8000) позволяют решать различные задачи в области термогравиметрии и совмещенного ДСК/ТГА анализа. Компактные размеры, встроенные контроллеры газовых потоков, возможность подключения к ИК-Фурье и хроматомасс спектрометрам для анализа продуктов разложения делают эти приборы незаменимыми для исследования свойств композиционных материалов и минералов, в кристаллике и других отраслях лабораторного анализа.



DMA 8000, TMA 4000

Уникальные системы для динамического механического анализа DMA 8000 находят широкое применение для решения различных задач в области исследования упруго-прочностных свойств материалов и других задач материаловедения, а термомеханический анализатор TMA 4000 позволяют определять эксплуатационные свойства материалов, в том числе и коэффициент линейного расширения.



Совмещенные методы

Применение для анализа образца сразу нескольких приборов позволяет расширить возможности отдельных аналитических методов и получить гораздо больше информации об образце. Фирма PerkinElmer предлагает широкий выбор различных решений в области совмещенного анализа от одного производителя, таких как ТГА-ИК, ТГА-МС, ТГА-ГХМС, ТГА-ИК-ГХМС, ДСК-Раман. Высококвалифицированная поддержка единой сервисной и методической службы позволяют получить уникальные результаты в области совмещенных методов анализа.

Scheltec AG

Авторизованный дистрибьютор
PerkinElmer в странах СНГ

Адрес представительства:

Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 19
Тел.: +7 495 935 8888; Факс: +7 495 564 8787
info@scheltec.ru; www.scheltec.ru

Россия, 620078, г. Екатеринбург, ул. Коминтерна, 16,
офис 326, тел.: (343) 311-33-22, 379-01-63.

SchelTec
Total Laboratory



ЛАБЦЕНТР

Комплексное оснащение лабораторий.
Профессионально. Быстро. Надёжно.

Поставка лабораторного оборудования;
Запуск в эксплуатацию;
Постановка методик;
Консультационное сопровождение;
Гарантийное и пост-гарантийное обслуживание;
Методическая поддержка.



▲ Среди партнеров ЗАО «Лабцентр»: Rigaku (Япония), Vacuubrand, Agilent Technologies, Waldner, IKA, Nabertherm, Sartorius (Германия), Tescan (Чехия), Metrohm, Tecan (Швейцария), Milestone (Италия), Unico, (США), Carbolite (Великобритания), Merck-Millipore, Retsch (Германия), LOIP, МеталлДизайн, Фреска (Россия) и другие.

▲ Заказчиками компании за 10 лет работы на рынке являются: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН г. Екатеринбург, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ОАО «Мечел», ОАО «Полиметалл», «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», «Южно-Уральский государственный университет» и др. ведущие промышленные, научно-исследовательские и образовательные предприятия и организации РФ



Обеспечение современным оборудованием и приборами: от общелабораторного, стандартного назначения до подбора высокоточных аналитических приборов эксклюзивного характера под проект заказчика.



Рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab (Япония) премиум-класса

- ✓ Вертикальный θ/θ гониометр высокого разрешения;
- ✓ Многослойные рентгеновские зеркала (СВО оптика);
- ✓ in-plane геометрия;
- ✓ 9 кВт источником излучения с вращающимся анодом (опция).
- ✓ Автоматическая юстировка
- ✓ Полностью автоматизированная оптическая система
- ✓ Экспертный программный пакет Guidance позволяет легко перенастраивать систему для различных задач.



Спектрометр комбинационного рассеяния (рамановский) LabRAM HR Evolution

- ✓ Высокое пространственное и спектральное разрешение;
- ✓ Модуль для работы со сверхнизкими частотами;
- ✓ Совместимость с комбинированными режимами измерений Raman/AFM и TERS.

**Сверхскоростное конфокальное картирование
Автоматическая локализация частиц и химическая идентификация**



Автоклавные системы микроволновой подготовки проб Milestone ETHOS UP / ETHOS EASY

- ✓ Воспроизводимое разложение самых сложных образцов в течение 60 мин.
- ✓ Безопасная, надежная и удобная работа со всеми видами кислот
- ✓ Новый высокопроизводительный сегментный ротор высокого давления SK-15 на 15 автоклавов.
- ✓ Выносной русифицированный управляющий терминал
- ✓ Активный контроль температуры образца непосредственно в объеме пробы
- ✓ Возможность контроля температуры индивидуально в каждом автоклаве
- ✓ Возможность контроля давления во всех автоклавах одновременно
- ✓ Дополнительные возможности, включая разложение в открытых сосудах, экстракцию, концентрирование и упаривание образцов, сушку, синтез и гидролиз.



TIMA: TESCAN Integrated Mineral Analyzer – автоматизированная система для минералогического анализа на базе сканирующего электронного микроскопа.

Анализ в автоматическом режиме:

- компонентного состава;
- раскрытий и ассоциаций минералов;
- автоматический поиск зерен редких трудно-обнаружимых частиц.

Преимущества:

- ✓ Глубокая аппаратная интеграция между SEM и EDX: одновременное получение электронных изображений и рентгеновских спектров с каждого пикселя.
- ✓ Выпускается на базе СЭМ с вольфрамовым катодом (VEGA с усовершенствованной колонной) и катодом Шоттки (MIRA).
- ✓ Специальный держатель для минералогических образцов со встроенными стандартами для автоматической калибровки BSE/EDX
- ✓ От 1-го до 4-х энергодисперсионных спектрометров (EDX) на одной системе.
- ✓ Возможность установки детектора катодолуминесценции (CL).



ИНТЕГРА Спектра - АСМ/Конфокальное КР/Флуоресценция/СБОМ/ TERS (ИТ-МДТ, Россия)

- ✓ Интеграция СЭМ и конфокальной микроскопии / КР (рамановский) спектроскопии. Позволяет проводить спектроскопию / микроскопию с разрешением до 10 нм;
- ✓ Атомно-силовая микроскопия (> 30 методик). Обеспечивает расширенную информацию о физических свойствах образца с нанометровым разрешением: локальной жесткости, проводимости, емкости, намагниченности, поверхностном потенциале и работе выхода, коэффициенте трения, пьезоотклике и пр.;
- ✓ Конфокальная рамановская/флуоресцентная/конфокальная лазерная (Рэлеевская), сканирующая ближнепольная оптическая (СБОМ) микроскопии;
- ✓ **HybriD Mode™** ИНТЕГРА Спектра снабжена новыми электроникой и ПО, позволяющими комбинировать разработанную ранее инновационную HybriD Mode™ (HD-AFM™ Mode) для исследований наномеханических свойств и Рамановскую спектроскопию для отображения химических свойств одной и той же области за одну измерительную сессию.

Контролируемые условия измерений: Температура образца, Влажность, Газовый состав, Измерения в жидкости, Внешнее магнитное поле, Использование электрохимической ячейки.